SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN NEUER EINDIMENSIONALER ORGANISCHER LEITER

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Konrad Mitulla
aus Malnia

1981

1980

1 89

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0037

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN NEUER EINDIMENSIONALER ORGANISCHER LEITER

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Konrad Mitulla
aus Malnia

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1980

Dekan: Prof.Dr.E.Reinhard

1.Berichterstatter: Prof.Dr.M.Hanack

2.Berichterstatter: Prof.Dr.E.Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.Michael Hanack durchgeführt, dem ich für seine Unterstützung danken möchte.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1.EINLEITUNG	1
1.1.Organische Leiter	1
1.2.Klassifizierung organischer Leiter	2
1.2.1.Modellvorstellung des freien Elektrons	4
1.3.Beispiele organischer Leiter	7
1.3.1.Charge Transfer Komplexe	7
1.3.2.Polymere organische Leiter	1o
1.4.Anorganische Leiter	14
1.4.1.Polyschwefelnitrid	14
1.4.2.Die Krogmann'schen Salze	15
1.5.Phthalocyanine (Pc)	17
1.6.Technische Anwendung organischer Leiter	21
1.7.Neues Konzept eines eindimensionalen Leiters	21
1.7.1.Realisierung des Konzeptes	26
2.PHTHALOCYANINE	28
2.1.Allgemeines	28
2.2.Darstellung	3o
2.3.Struktur	34
2.4.Chemische Eigenschaften	36
3.HEMIPORPHYRAZINE	39
3.1.Allgemeines	39
3.2.Struktur	4o
3.3.Chemische Eigenschaften	41
3.4.Hemiporphyrazine mit Metallen der 4.Hauptgruppe	43

4.AUFGABENSTELLUNG 44

4.1.Phthalocyanine mit Germanium und Silicium als Zentralatom 44

4.1.1.Allgemeines 44

4.1.2.Chemische Eigenschaften der Germanium-und Siliciumphthalocyanine 46

4.2.Silicium-und Germaniumphthalocyanine mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen 48

4.2.1.Synthese und Charakterisierung von Trans-(bis-1-alkinyl)-Silicium-und Germaniumphthalocyaninen 51

4.3.Synthese acetylenverbrückter polymerer Phthalocyanine und deren physikalische Charakterisierung 58

4.4.Synthese und Charakterisierung bon Bis-1-alkinyl-hemiporphyrazinatogermanium 64

4.5.Leitfähigkeitsmessungen 7o

4.5.1.Probenaufbereitung 7o

4.5.2.Diskussion der Meßergebnisse 7o

5.ZUSAMMENFASSUNG 72

6.EXPERIMENTELLER TEIL 75

6.1.Vorbemerkungen 75

6.2.Synthesen 77

6.2.1.Ausgangsverbindungen 77

6.2.1.1.Dichlorophthalocyaninatosilicium 77

6.2.1.2.Phthalocyanin PcH_2 77

6.2.1.3.Dichlorophthalocyaninatogermanium 78

6.2.1.4.Dibromophthalocyaninatogermanium 78

6.2.1.5.Hemiporphyrazin HpH_2 79

6.2.1.6.Dichlorohemiporphyrazinatogermanium 79

6.2.1.7.Methylmagnesiumchlorid in THF 8o

6.2.2.Umsetzungen 81

6.2.2.1.Trans-bis(1-ethinyl)phthalocyaninato-silicium 81

6.2.2.2.Trans-bis(1-ethinyl)phthalocyaninato-germanium 81

6.2.2.3.Trans-bis(1-phenylethinyl)phthalocyaninato-silicium 82

6.2.2.4.Trans-bis(1-phenylethinyl)phthalocyaninato-germanium 82

6.2.2.5.Trans-bis[1-(3,3-dimethylbutinyl)] phthalocyaninato-silicium 83

6.2.2.6.Trans-bis[1-(3,3 -dimethylbutinyl)] phthalocyaninatogermanium 83

6.2.2.7.Trans-bis(1-propinyl)phthalocyaninato-silicium 84

6.2.2.8.Trans-bis[1-(p-diethinylbenzol)] phthalocyaninatosilicium 85

6.2.3.1.Poly-trans(ethinyl)phthalocyaninatosilicium 85

6.2.3.2.Poly-trans(ethinyl)phthalocyaninatogermanium86

6.2.3.3.Poly-trans(butadiinyl)phthalocyaninato-silicium 86

6.2.3.4.Poly-trans[p-(diethinylbenzol)] phthalocyaninato-silicium 87

6.2.4.1.Trans-bis(1-ethinyl)hemiporphyrazinato-germanium 87

6.2.4.2.Trans-bis(1-phenylethinyl)hemiporphyrazinato-germanium 88

6.2.4.3.Trans-bis 1-(3,3-dimethylbutinyl) hemiporphyrazinatogermanium 88

6.3.Spektren 9o

7.LITERATUR 1o8

Abkürzungen

Hp	= Hemiporphyrazin
Pc	= Phthalocyanin
M	= Metall
THF	= Tetrahydrofuran
TAP	= Tetraazaporphin
DTA	= Differentialthermoanalyse
TPP	= Tetraphenylporphin
HMPT	= Hexamethylphosphorsäuretriamid
P	= Porphin
Py	= Pyridin
TTF	= Tetrathiafulvalen
TCNQ	= Tetracyanochinodimethan

1. EINLEITUNG

1.1.Organische Leiter

Seit einigen Jahren beschäftigen sich Chemiker und Festkörperphysiker gleichermaßen mit geeigneten organischen und anorganischen Verbindungen,die eine beträchtliche Leitfähigkeit aufweisen.Diese für die Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaft ist für eine technische Verwendung von großem Interesse.Die Fortschritte,die an diesen Verbindungen erzielt wurden,werden in einer Reihe von Obersichtsartikeln [1)-1o)] und zahlreichen Konferenzberichten [11)-17)] dokumentiert.Diese neue Substanzklasse,auch "organische Metalle" oder eindimensionale Leiter genannt,unterscheidet sich dabei in einem wesentlichen Merkmal von den Metallen.Während die Leitfähigkeit in Metallen isotrop,d.h. richtungsunabhängig ist,läßt sich an einkristallinen Proben dieser Materialien eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Anisotropie feststellen,d.h. die Leitfähigkeit entlang einer bestimmten Achse des Einkristalls kann bis zu $1o^5$ mal größer sein als entlang der anderen Achsen.Dieses anisotrope Verhalten ist die Konsequenz des molekularen Aufbaus dieser Verbindungen,der eine Elektronendelokalisation bevorzugt in eine Richtung erlaubt.Diese Richtungsabhängigkeit wird sich auch in anderen physikalischen Eigenschaften wie magnetische Suszeptibilität,Reflexionsvermögen und dielektrisches Verhalten bemerkbar machen.

Ein großes Interesse zeigen theoretische Physiker an solchen Verbindungen,da Berechnungen, die dreidimensional nur genäherte Ergebnisse liefern, eindimensional exakt durch-

geführt werden können [18)-22)].Peierls [23)] wies darauf hin,daß ein eindimensionales Metall,in dem ein Elektronengas am absoluten Nullpunkt alle Zustände des Leitungsbandes auffüllt,gegenüber einer statischen Gitterdeformation instabil ist.Eine solche Deformation erzeugt an der Fermi-Fläche eine Energielücke und erniedrigt dabei die Energie der Elektronen unterhalb der Lücke.Die Deformation wächst,bis sie vom Anwachsen der elastischen Energie begrenzt wird.Makroskopisch zeigt sich dies durch ein Halbleiterverhalten.

1.2. Klassifizierung organischer Leiter

Eine Klassifizierung eindimensionaler Leiter erfolgt willkürlich aus der Sicht eines Chemikers,die auf bestimmte strukturelle Merkmale basiert.Demnach wird in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Konjugierte Polyene,z.B. Polyacetylen
2. Charge Transfer Komplexe,in denen Radikalkationen und Radikalanionen für sich getrennt gestapelt sind (Ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe ist das Tetrathiofulvalen TTF und das Tetracyanochinodimethan TCNQ)
3. Metallorganische Polymere

a) mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung (Tetracyanoplatinate TCP)

b) mit Metall-Ligand-Metall-Verknüpfung

4. Anorganische Polymere (Polyschwefelnitrid)

Trägt man auf einer Leitfähigkeitsskala supraleitende Legierungen sowie die besten Isolatoren Teflon und Polystyrol auf,so erstreckt sich diese über 4o Größenordnungen.Dieser Bereich von $1o^{4o}$ ist so ausgedehnt wie für keine andere gewöhnliche physikalische Eigenschaft von Festkörpern [24)25)].

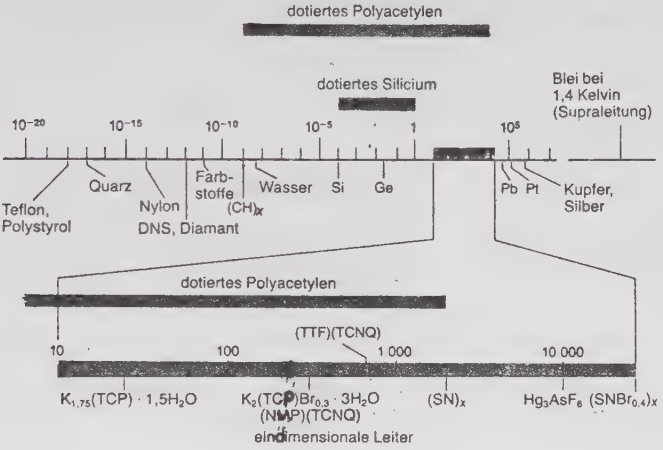


Abb.1 Leitfähigkeit von einigen ausgewählten Leitern bei Raumtemperatur [25)]

Die auf dieser Skala von links nach rechts fortschreitend aufgeführten Substanzen lassen sich in 4 Klassen einteilen, wobei die einzelnen Zahlenangaben nicht als strenge Maßstäbe dienen sollen:

a. Isolatoren mit Leitfähigkeiten zwischen $1o^{-2o}$-$1o^{-12}$ Scm^{-1}

b. Halbleiter mit Leitfähigkeiten zwischen $1o^{-12}$-$1o^{2}$ Scm^{-1}

c. Metalle mit Leitfähigkeiten zwischen $1o^{2}$-$1o^{7}$ Scm^{-1}

d. supraleitende Metalle mit Leitfähigkeiten über $1o^{2o}$ Scm^{-1}

Die Unterscheidung von Halbleiter und Metall erfolgt neben dem Leitfähigkeitsbereich besser durch das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit dieser Stoffe:während bei Metallen die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt,wächst sie bei den Halbleitern mit der Temperatur.

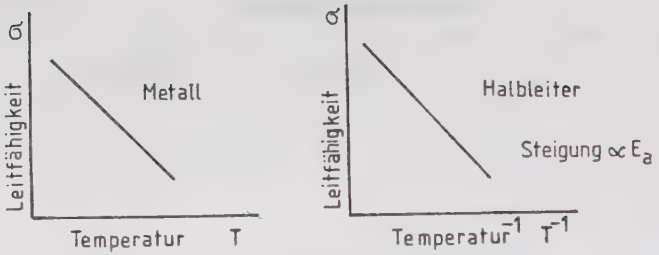


Abb.2 Idealisierte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für ein Metall und einen Halbleiter

Dieses unterschiedliche Temperaturverhalten wird durch die Modellvorstellungen über den Mechanismus der Leitfähigkeit erklärt.

1.2.1. Modellvorstellung des freien Elektrons

Das Modell des freien Elektrons gibt uns eine recht weitgehende Einsicht in die thermische und elektronische Leitfähigkeit von Metallen,Halbleitern und Isolatoren.Jeder Festkörper enthält Elektronen.Die Position jedes Atomkerns stellt eine tiefe Potentialmulde für diese Elektronen dar.Wenn die Atomkerne weit genug auseinander liegen,dann füllen alle Elektronen vorgegebene diskrete Energieniveaus an den Atomkernen,sodaß sich

jeweils bestimmte Konfigurationen ergeben.In einem kristallinen Verband rücken die Atomkerne so nahe,daß die Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die Potentialbarrieren hindurchtunneln können.Die definierten Niveaus verbreitern sich zu einem Band dicht beieinander liegender Energieniveaus (Abb. 3).

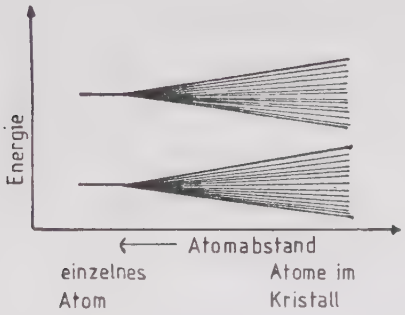


Abb.3 Verbreiterung der Energiezustände von isolierten Atomen zu Energiebändern

Die in Energiebändern angeordneten Kristallelektronen sind durch Energiebereiche getrennt,in denen keine Elektronenzustände erlaubt sind.Solche verbotenen Bereiche werden als Energielücken oder Bandlücken bezeichnet.Der Grad der Auffüllung der Bänder und die Größe der Lücken zwischen den Bändern bestimmen die meisten elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers.Metalle verdanken ihre besonderen Eigenschaften dem Vorhandensein eines nur teilweise mit Elektronen gefüllten Bandes. Die Leitfähigkeit eines Metalls wird durch die Streuung

der sich bewegenden Elektronen begrenzt,wobei bei hoher Temperatur die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit Schwingungen des Atomgitters die Hauptursache dieser Streuung ist.Daher sinkt die Leitfähigkeit eines Metalls mit steigender Temperatur. Halbleiter und Isolatoren unterscheiden sich von den Metallen dadurch,daß einige Energiebänder voll besetzt sind und alle anderen ganz leer.Ein Halbleiter leitet den elektrischen Strom, wenn ein durch Wärme oder Licht angeregtes Elektron aus einem vollbesetzten Band in ein leeres Band springt.
Bei einem Isolator ist die Energielücke zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Band so groß,daß beim Erwärmen so gut wie keine Ladungsträger erzeugt werden können (Abb. 4).Sofern Isolatoren eine Leitfähigkeit aufweisen,geht sie hauptsächlich auf Defekte oder strukturelle Störungen zurück.

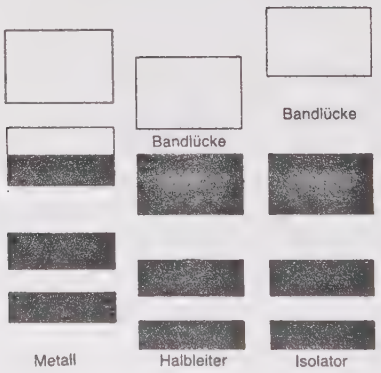


Abb.4 Bändermodell für das elektrische Verhalten von Festkörpern [25)]

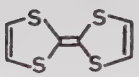
1.3.Bespiele organischer Leiter

Betrachtet man die Leitfähigkeitsskala,so fällt sofort auf,daß alle organischen Verbindungen im Bereich der Isolatoren zu finden sind mit Leitfähigkeiten um 10^{-18} Scm^{-1}.Dieser Sachverhalt änderte sich in den letzten Jahren mit der Synthese von TCNQ-salzen [28],den planaren Platinkomplexen [29] und den durch Dotierung mit Halogen und Alkalimetallen gewonnenen leitenden Polyenen [30][31].Nicht zuletzt wirkte sich die Vorhersage von W.A.LITTLE,daß in einem quasi-eindimensionalen System Exciton Supraleitung möglich wäre,stim ulierend auf einige wichtige theoretische Arbeiten aus [32].

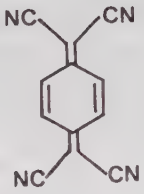
1.3.1.Charge Transfer Komplexe

Den größten Antrieb erhielt diese Forschungsrichtung nicht durch eine neue Theorie oder eine neue Substanz,sondern durch eine Messung,über die zuerst an einem Treffen der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft 1973 von A.HEEGER berichtet wurde und den Titel hatte:"Superconducting Fluctuations and the Peierls Instability in an Organic Solid" [33].
Darin berichteten HEEGER und Mitarbeiter von Leitfähigkeitsmessungen an kristallinen Tetrathiafulvalen (TTF) (1) Tetracyanochinodimethan (TCNQ) (2) -Komplexen,die in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen wurden.Bei abnehmender Temperatur nahm die Leitfähigkeit stetig zu und gipfelte in einem Maximum bei 60 K,um unter 60 K abrupt abzunehmen.

Die schlagartige Abnahme der Leitfähigkeit unterhalb 6o K wurde mit der Peierls-Instabilität erklärt.



1

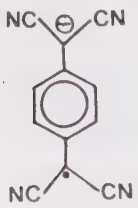


2

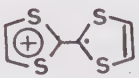
Tetrathiafulvalen (TTF)

Tetracyanochinodimethan (TCNQ)

Das Ergebnis dieser Messung löste eine rege Diskussion [34] und emsige Tätigkeit auf diesem Gebiet aus,sodaß über diese Verbindung mehr als über alle anderen organischen leitenden Salze zusammen physikalische Daten vorliegen.Die Roentgenstrukturanalyse zeigt [35],daß im Kristall separate leitende Tetrathiafulvalen (TTF)-und Tetracyanochinodimethanstapel (TCNQ) vorliegen.Durch Elektronenübertragung vom TTF als Donor auf TCNQ als Akzeptor entstehen Radikalkationen 4 und -anionen 3. Triebkraft dieser Ladungsübertragung ist die Bildung zweier aromatischer Systeme.

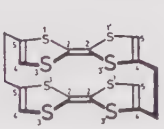


3

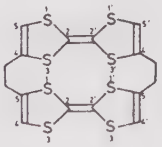


4

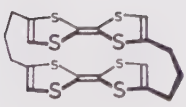
Die maximale Leitfähigkeit wurde von A.J.HEEGER und Mitarbeitern bei 58 K an Einkristallen entlang der Stapelachse gemessen [36)37)]. Der Wert lag bei $1o^5$ Scm^{-1};im Vergleich dazu beträgt die Raumtemperaturleitfähigkeit von Kupfer $6x1o^5$ Scm^{-1}.Die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung wurde in einer kooperativen Studie von mehreren unabhängigen Arbeitsgruppen nachvollzogen[34)], und obwohl der maximale Leitfähigkeitswert im Mittel um eine Zehnerpotenz unter dem von HEEGER gemessenen Wert lag,so konnte jedoch der qualitative Verlauf der Messung in allen Fällen reproduziert werden.In Folge wurdensowohl Donor als Akzeptor variiert,jedoch ohne den gewünschten Erfolg.Bei all diesen Bemühungen wurde festgestellt,daß sich TTF als Donor leichter variieren läßt,da TCNQ als Akzeptor Grenzen gesetzt sind. Eine interessante Variationsmöglichkeit stellen die in jüngster Zeit synthetisierten Tetrathiafulvalenophane dar [38)39)].



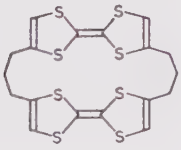
5



6



7



8

Ein Isomerengemisch 7+8 bildet mit TCNQ 2 einen kristallinen Komplex der Zusammensetzung (TTF-Phan)/TCNQ 1:4.Der Roentgenstrukturanalyse zufolge sind die TTF-Phan Stapel senkrecht zu den TCNQ-Stapel angeordnet [4o],womit es möglich wäre,die Leitfähigkeit sowohl der Donor-alsauch der Akzeptorstapel getrennt zu ermitteln.

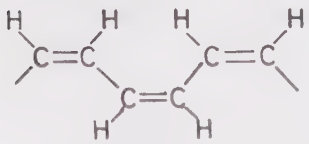
Trotz aller Bemühungen wurde eine maximale Leitfähigkeit von 1-1ox1o^4 Scm^{-1} bei Normalbedingungen mit den Charge-Transfer Komplexen bis heute nicht überschritten.Die Gründe dafür können folgende sein:

1.Chemische Verunreinigungen und Kristalldefekte,wobei die Verunreinigungen alle der gleichen Natur sind,da die Kristalle alle unter ähnlichen Bedingungen gewachsen sind.

2.Theoretische Oberlegungen der Oberlappungsintregrale der C,N und S-Orbitale in den Komplexen lassen den Schluß zu,daß dieser Leitfähigkeitswert bei Normaldruck die maximal erreichbare Grenze darstellt [41].

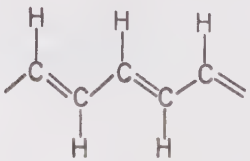
1.3.2.Polymere organische Leiter

So scheint die Zukunft der organischen Metalle in σ-gebundenen Systemen oder Polymeren mit π-Delokalisation zu liegen [42].
Das einfachste und zugleich am besten untersuchte Modell dafür ist Polyacetylen,das in zwei Strukturisomeren vorliegt [43],9,1o.



cis

9



trans

1o

Polyacetylenfilme werden erhalten,indem die Wände eines Reaktionsgefäßes mit Ziegler-Katalysator $\left[(C_2H_5)_3Al \text{ und } (n\text{-}C_4H_9O)_4Ti\right]$ gelöst in Toluol benetzt werden und anschließend Acetylengas bis zu einem Überdruck von 1 bar aufgepresst wird.Nach einer Stunde bildet sich an den Wänden des Gefäßes ein silberglänzender polykristalliner Film,der fast ausschließlich in der cis-Form 9 vorliegt,wenn die Reaktionstemperatur -78° C beträgt; bei 15o° C (Lösungsmittel Dekan) bildet sich das thermodynamisch stabilere trans-Isomer 1o [46].Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt,so erhält man ein Gemisch aus etwa 6o% cis- und 4o% trans-Isomer.

Die Leitfähigkeit der so erhaltenen Filme ist vom cis-trans-Verhältnis abhängig und variiert von $1o^{-5}$ S cm^{-1} für das trans- bis $1o^{-9}$ S cm^{-1} für das cis-Isomer [46].

Quantenmechanischen Überlegungen zufolge sollte ein vollständig konjugiertes Polyen mit einer Kettenlänge von $n > 1ooo$ eine metallische Leitfähigkeit entlang der Polymerkette aufweisen [2].

Die Gründe für die geringe Leitfähigkeit sind im noch geringen Polymerisationsgrad von durchschnittlich 18 [47] und den damit verbundenen alternierenden Bindungslängen zu suchen [47][48].

Diese von PEIERLS vorhergesagte Instabilität erzeugt eine energetische Lücke zwischen Valenz-und Leitfähigkeitsband von o,3 für trans-und o,5 eV für das cis-Polymer.

Durch Dotierung solcher halbleitender cis-bzw.trans-Polyacetylenfilme mit Elektronendonoren (z.B. Natriumnaphthalid in THF-Lösung)oder Elektronenakzeptoren (z.B. Halogene,AsF_5,SbF_5, PCl_5) kann die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen bis in

den metallischen Bereich gesteigert werden [49)50)].Die Aktivierungsenergie sinkt durch die Dotierung mit Jod sehr rasch von o,3 oder o,5 eV auf o,o18 eV bei einem Gehalt von 2o mol%.Die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit durch Dotierung mit einem Akzeptor wird folgendermaßen erklärt [51)52)53)]:Der Elektronenakzeptor erzeugt zwischen gefülltem Valenz-und Leitfähigkeitsband des Polymers Energieniveaus,die nur durch einen sehr geringen Energiebetrag (o,o18 eV) vom Valenzband getrennt und in der Lage sind,Elektronen aus dem vollen Valenzband aufzunehmen.Bei sehr niedrigen Akzeptorkonzentrationen ist das Elektronenloch an die Akzeptorladung gebunden.Nimmt die Akzeptorenkonzentration zu,so erhöht sich die Beweglichkeit der Löcher.

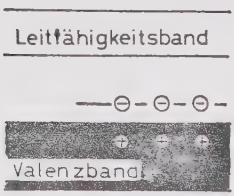
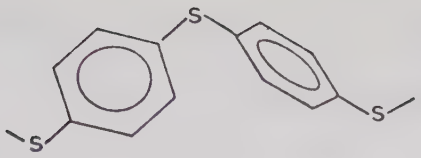


Abb.5 Dotierung mit Elektronenakzeptoren

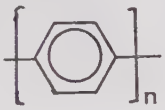
Dotierung mit Elektronendonoren

In jüngster Zeit sind einige Polymere synthetisiert worden,die, ähnlich dem Polyacetylen,durch Dotierung metallisch werden. Poly-p-phenylsulfid 11,das mit AsF_5 dotiert bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von 1 S cm^{-1} besitzt,wurde von zwei Arbeitsgruppen parallel vorgestellt [54)55)56)] und besitzt hervorragende mechanische Eigenschaften.



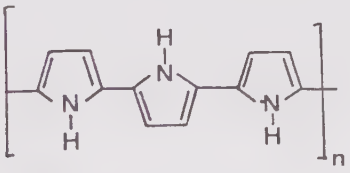
11

Poly-p-phenylen 12,das oxydativ aus Benzol dargestellt und mit AsF_5 dotiert wurde leitet den elektrischen Strom um 14 Größenordnungen besser als das undotierte Produkt 12 [57)58)].Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit $5x1o^4$ S cm^{-1}.



12

Wird Pyrrol in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart von $(C_2H_5)_4NBF_4$ an einer Platinelektrode oxydativ elektrolysiert, so erhält man auf der Platinoberfläche einen glänzenden blauschwarzen Film mit folgender Struktur 13.Die Leitfähigkeit von 13 beträgt je nach den gewählten Bedingungen bis 1oo S cm^{-1}.

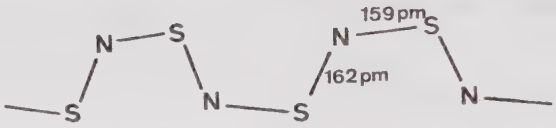


13

1.4.Anorganische Leiter

1.4.1.Polyschwefelnitrid

Polyschwefelnitrid 14,dessen ausgezeichnete elektrische Eigenschaften [59] erst 5o Jahre nach dessen Synthese durch BURT [6o] erkannt wurden,weist einige besondere Eigenschaften auf.Eine Roentgenstrukturanalyse [61] des Kristalls zeigt eine zick-zackförmige alternierende Anordnung der Schwefel-und Stickstoffatome (Abb.6).



14

Abb.6 Struktur mit Bindungsabständen (1pm=1o^{-12}m) von Polyschwefelnitrid [61]

Bei Raumtemperatur wird in Kettenrichtung die für ein Polymer bemerkenswert hohe Leitfähigkeit von 1ooo S cm^{-1} gemessen [62], die beim Abkühlen des Materials zunimmt,um bei o,26 K in den supraleitenden Zustand überzugehen [63].Damit erhielt man den ersten nichtmetallischen Supraleiter.Die aufgeführten Eigenschaften beziehen sich auf dieses Polymer,da es trotz intensiver Bemühungen bisher keinem gelang,dieses System zu variieren [64)65].So schlugen alle Versuche fehl,das homologe $(SeN)_x$ oder $(TeN)_x$ zu synthetisieren.

1.4.2.Die Krogmann'schen Salze

Beispiele für ein leitendes eindimensionales System mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung stellen die mit Halogenen anoxidierten Krogmann'schen Salze oder Tetracyanoplatinate $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}xH_2O$ (15) dar.Die Platin-Atome sind untereinander zu eindimensionalen Ketten verknüpft und werden von vier Cyanidgruppen quadratisch-planar umgeben.

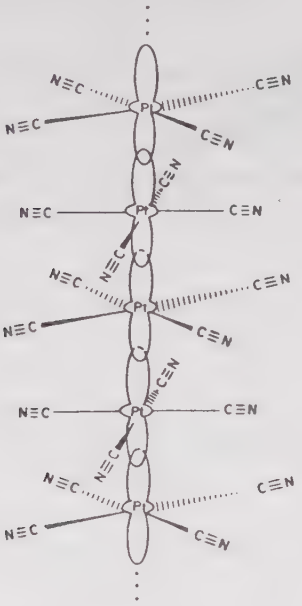


Abb.7 Struktur der Tetracyanoplatinate (15)

Die gegeneinander um 90° verdrehten Ebenen dieser Komplexe bilden Stapel mit einem Abstand von 310 pm,der sich durch Anoxidieren dieser Komplexe mit Halogenen auf 288 pm verringert. Dieser Elektronenabstand führt zu einer Überlappung der dz^2-Wellenfunktion des Pt-Metalls,was wiederum eine Bandaufweitung

des betreffenden Kristallorbitals der Symmetrierasse a_{1g} zur Folge hat.Diese starke Wechselwirkung der Platinatome über die dz^2-Orbitale ist der Grund für das anisotrope Verhalten einiger physikalischen Eigenschaften [4].

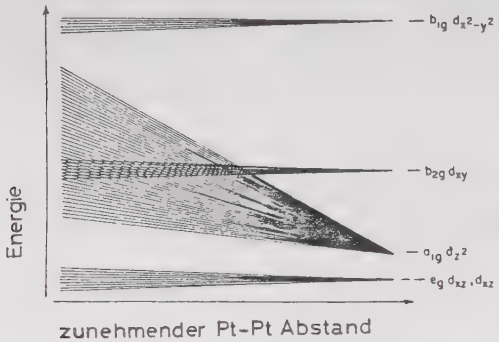


Abb.8 Schematisches Korrelationsdiagramm der Elektronenzustände für isolierte und genäherte $Pt(CN)_4^{2-}$ [4]

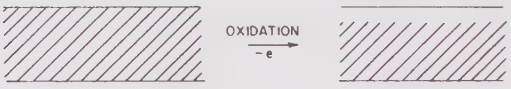


Abb.9 Durch Oxydation mit einem Halogen wird das gefüllte a_{1g}-Kristallorbital teilweise geleert [4]

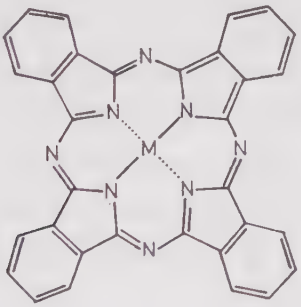
Die Leitfähigkeit der anoxidierten Verbindung $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}(H_2O)_3$ wurde von mehreren Arbeitsgruppen gemessen und dabei wurden recht unterschiedliche Meßwerte erhalten [67)-74)].

Der Grund der unterschiedlichen Ergebnisse ist darin zu suchen: Die Leitfähigkeit beruht auf der Bewegung elektrischer Ladungen, dadurch wird diese Messung extrem empfindlich gegen Verunreini-

gungen und Kristalldefekte.Diese Defekte stammen von Rissen und Versetzungen des Kristalls oder von Lösungsmitteleinschlüssen, die eine Elektronenbewegung stören können.
Die Messung an einem fehlerfreien Einkristall $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3}xH_2O$ (15) ergab in Kettenrichtung bei Raumtemperatur einen Wert von 3oo S cm^{-1},senkrecht dazu wurden $1o^{-3}$ S cm^{-1} gemessen.Der an dieser Verbindung gemessene Anisotropiefaktor von $1o^5$ wurde von keiner Verbindung bisher übertroffen [67].

1.5.Phthalocyanine (Pc)

Ein weiteres Beispiel für eine eindimensionale Verknüpfung planar koordinierter Übergangsmetalle mit einem anisotropen Verhalten der Leitfähigkeit stellen die mit Jod anoxidierten Metallphthalocyanine dar [75)-79)].



16

Abb.1o Metallphthalocyanin M=Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Pt

In den Komplexen sind die Pc-Ebenen stapelförmig übereinander angeordnet,wobei auch hier Metall-Metall-Wechselwirkung diskutiert wird.Für den Ladungstransport hat jedoch diese Metallwechselwirkung nicht die Bedeutung wie in den Krogmann'schen Salzen,da metallfreies Phthalocyanin ebenfalls derartige Stapel ausbildet und auch hier eine hohe Leitfähigkeit in Richtung der Stapel gemessen wird ($2{,}3\ S\,cm^{-1}$) [77].Diese Vermutung wird auch durch ESR-Untersuchungen an $PcNiJ_{1,0}$-Einkristallen gestützt [76]. Eine Roentgenstruktur dieser Einkristalle zeigt folgende Anordnung (Abb.11):

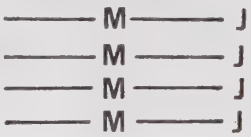
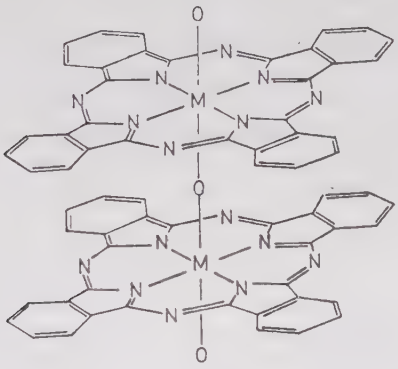


Abb.11 Schematische Anordnung der Pc-Ebenen in $PcNiJ_{1,0}$ [76]

Das geladene Jodid liegt als J_3^- oder J_5^- vor und befindet sich in Kanälen,die parallel zu den Stapeln angeordnet sind.Die Leitfähigkeit,die an nadelförmigen goldglänzenden $NiPcJ_{1,0}$-Kristallen entlang der Stapelachse gemessen wurde,beträgt bei Raumtemperatur $350\ S\,cm^{-1}$.Beim Abkühlen der Probe nimmt die Leitfähigkeit stetig zu und durchläuft bei 100 K einen maximalen Wert von $4\times10^{3}\ S\,cm^{-1}$, um darunter abrupt in den halbleitenden Zustand überzugehen.Gleiches Verhalten wurde bei den TTF (1)-TCNQ (2)-Salzen beobachtet,und so liegt auch hier die Vermutung nahe,daß für diesen Vorgang eine Peierls-Instabilität verantwortlich ist.Daß diese Arbeiten bei weitem nicht abgeschlossen

sind und immer noch mit großer Aufmerksamkeit verfolgt werden, belegt ein erst in jüngster Zeit erschienener Artikel [80)81)], in dem über Phthalocyanine 17 mit Metallen der IV. Hauptgruppe Si,Ge,Sn berichtet wurde.Die eindimensionale Verknüpfung erfolgt über Sauerstoffatome;durch Hinzufügen von Jod werden diese Polymere leitend.

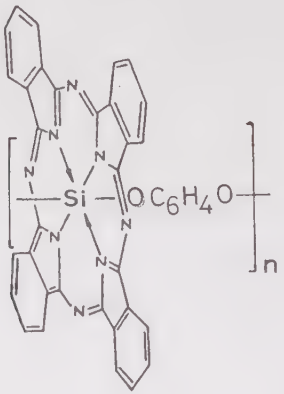


17

Abb.12 Sauerstoffverbrückte Phthalocyanine mit Metallen der IV. Hauptgruppe Si,Ge,Sn [80)]

Die stapelförmige Anordnung wird durch starke kovalente Bindungen vorgegeben,mit Bindungsenergien von 80-100 kcal/mol.Bei den bisher besprochenen Stapelvarianten lagen die Bindungsenergien zwischen den Ebenen in der Größenordnung von 10 kcal/mol.
Ein weiterer Vorteil des Brückenliganden Sauerstoff ist die Fixierung der Phthalocyaninebenen in einer definierten Lage mit

relativ geringem Abstand,sodaß eine Wechselwirkung der Ebenen untereinander möglich wird.Im undotierten Zustand sind diese sauerstoffverbrückten Phthalocyaninpolymere Isolatoren mit Leitfähigkeiten kleiner als $1o^{-8}$ Scm^{-1};durch Dotierung mit Jod erreichte man eine Leitfähigkeitssteigerung um 7 Größenordnungen auf $1o^{-1}$ Scm^{-1},wobei beim dotierten Siliciumpolymer die höchste Leitfähigkeit gemessen wurde.Dies wird auf die Größe des Siliciums und den damit verbundenen geringeren Pc-Abstand gegenüber Ge und Sn zurückgeführt.Gestützt wird diese Behauptung auch durch die Synthese des Pc-Siliciumpolymers mit para-o-C_6H_4-O- (18) als Brückenliganden,das selbst durch Hinzugabe von Jod ein Isolator blieb.



18

1.6.Technische Anwendung organischer Leiter

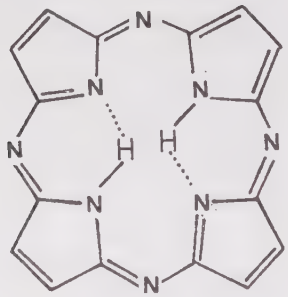
Die in den letzten 1o Jahren auf diesem Gebiet gemachten Fortschritte fanden bereits Eingang in der Technik und zeigen dadurch den Bezug dieses Forschungszweiges zur Praxis.So wurden bereits TTF (1)Br_2-Schichten zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen verwendet [82], und photoleitfähige organische Polymere finden in der Reproduktionstechnik Anwendung [83].
In der Katalysatortechnik werden nichtkorrodierende Elektroden eingesetzt,die mit einem leitfähigen Polymer überschichtet sind [84)85].Einsatzmöglichkeiten in der Solarenergiegewinnung, sowie als Temperatur-und Feuchtigkeitsmeßfühler werden ernstlich erwogen.Die statische Aufladung von Kunststoffen könnte durch dünn aufgebrachte leitende Schichten organischer Materialien verhindert werden.Es wird auch daran gedacht,in speziellen Anwendungen schwere oder seltene Metalle durch leitende Polymere zu ersetzen.So stellen organische Leiter nicht nur ein interessantes Objekt der Grundlagenforschung dar,sondern finden auch praktische Anwendung.

1.7.Neues Konzept eines eindimensionalen Leiters

Kürzlich wurde von HANACK,SEELIG und STRÄHLE [86] das Konzept für einen eindimensionalen Leiter vorgeschlagen,in dem eine Metall-Ligand-Metall-Wechselwirkung für den Ladungstransport sorgt.Der Vorteil dieses Systems liegt darin,daß der Brückenligand eine starke Bindung innerhalb der Kette ausbildet,keine Konformationsänderung zuläßt,und nicht zuletzt beteiligt er sich unmittelbar am Ladungstransport.Das vorgeschlagene Modell besteht aus drei voneinander unabhängigen Bauteilen:

1. Einem Metallatom,das sich in einer quasioktaedrischen Umgebung befindet
2. Einem vierfach koordinierenden,planaren Ringsystem oder vier gleichartigen Liganden X_4 in der equatorialen Ebene
3. Einem linearen zweizähnigen Liganden, der die MX_4-Einheiten über die axialen Positionen zu Polymerketten verknüpft. Der Ligand soll dabei ein oder zwei gekreuzte lineare $\widetilde{\pi}$-Systeme besitzen.

Nach Berechnungen von F.F.SEELIG [87] ist für eine Modellverbindung 19 mit Tetraazaporphin TAP (20) als equatorialem Liganden X_4,dem Acetyliddianion C_2^{2-} als Brückenliganden und Eisen als Zentralatom eine hohe Leitfähigkeit zu erwarten(Abb.13).



20

Tetraazaporphin $TAPH_2$

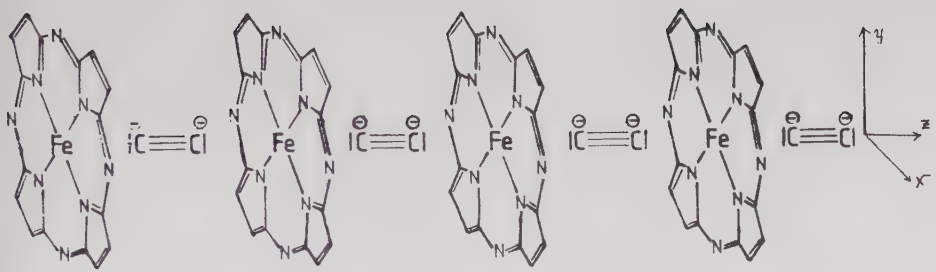


Abb.13 Das Modell eines neuen eindimensionalen Leiters [87]

Das Zentralatom mit dem planaren Ligandenfeld besitzt D_{4h}-Symmetrie;beim Einbau in die Polymerkette geht eine Symmetrieebene verloren,damit erniedrigt sich die Symmetrie auf C_{4v}.
Die Punktgruppe C_{4v} besitzt folgende irreduzible Darstellungen: a_1,a_2,b_1,b_2,e.Bei der Berechnung werden die Molekül-und Atomorbitale der 3 Bauteile gemäß ihrer Symmetrierassen zu Kristallorbitalen kombiniert.
Für unsere Betrachtungen sind nur die Symmetrierassen nützlich, die Molekülorbitale des Brückenliganden beinhalten,da nur über diese Brückenliganden eine Delokalisation möglich ist.(Abb.14)

So gehören die σ-Orbitale des Acetyliddianions der Symmetrierasse a_1 an,während die π-Orbitale mit Atomorbitalen des Metalls und Tetraazaporphins (2o) in der Rasse e korreliert werden.Das Ergebnis der Berechnung ergab unerwartet eine starke Aufweitung des nur teilweise besetzten 13 a_1-Kristallorbitals,das sehr stark entlang der Achse $\cdots C_2FeC_2Fe\cdots$ konzentriert ist und zum großen Teil aus dem dz^2-Orbital des Eisens und den pz-Orbitalen der Acetylen-Kohlenstoffatome gebildet wird.

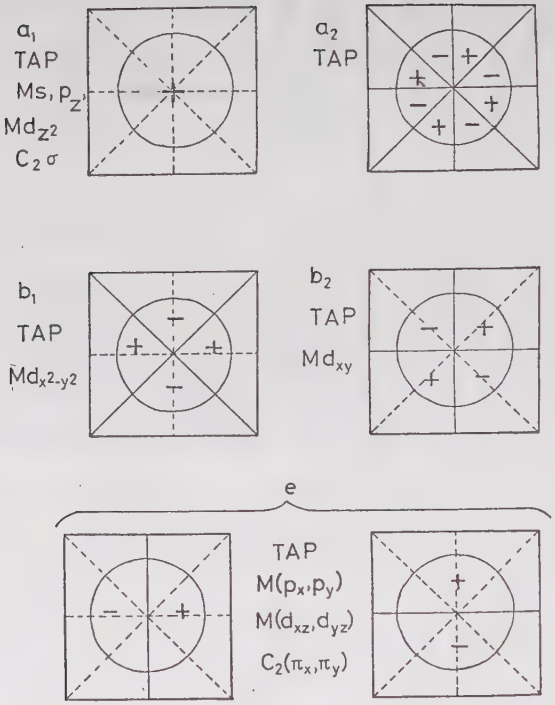


Abb.14 Symmetrien der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{4v} in der xy-Ebene [87)]

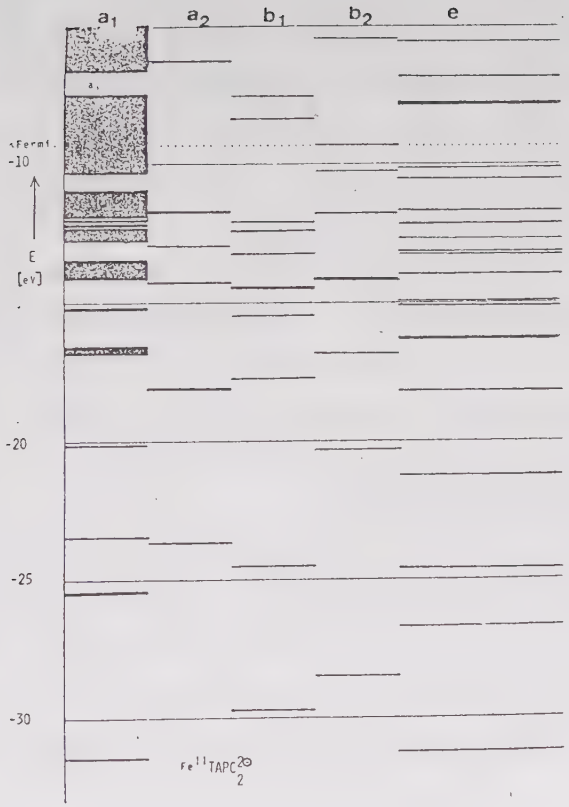
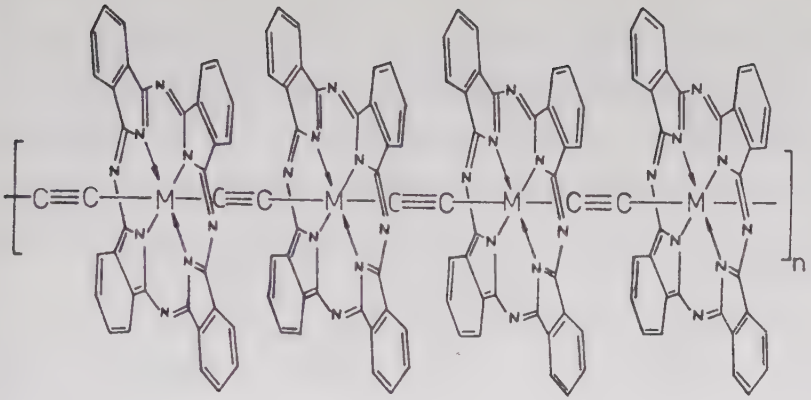


Abb.15 Berechnetes Energiebandschema für $FeTAPC_2^{2-}{}_x$. Das Ferminiveau kreuzt das $13a_1$-Band in halber Höhe [87]

Zu einem geringen Prozentsatz sind auch die px-und py-Orbitale der vier koordinierten Stickstoffatome des TAP am Aufbau des 13 a_1-Orbitals beteiligt.Überraschend ist,daß die beiden entarteten e-Kristallorbitale bei der Berechnung keine Aufweitung erfahren und damit keine nennenswerten Beiträge zur Leitfähigkeit des Polymers liefern.Demnach ist die Erklärung der Leitfähigkeit über eine klassische π-Konjugation kaum möglich.
Erst durch den Einbau eines extrem kurzen Liganden N^{3-} ist eine Wechselwirkung benachbarter TAP Einheiten möglich,was zu einer Verbreiterung aller Energiebänder führt.
Es sollte noch betont werden,daß die unvollständige Besetzung des zur Leitfähigkeit führenden $13a_1$-Bandes ausschließlich durch Überlappung von Bändern zustande kommt und nicht auf einer Kombination nicht vollständig besetzter Molekülorbitale beruht.

1.7.1.Realisierung des Konzeptes

Eine theoretische Behandlung dieses Konzeptes mit präparativ leichter zugänglichen Makrocyclen wie Phthalocyanin ist nicht durchführbar,weil der Rechenaufwand mit der Anzahl der Atome wächst und damit die verfügbare Rechenkapazität des eingesetzten Computers (TR 44o) übersteigt.Das in Abb.13 dargestellte Modell kann jedoch dann variiert werden,wenn dabei die Symmetrie nicht grob verletzt wird.So kann das Tetraazaporphin (2o) durch Phthalocyanin ,Tetraphenylporphin oder Hemiporphyrazin ersetzt werden und das Eisen als Zentralatom durch Metalle der IV. Hauptgruppe wie Si,Ge,Sn,wodurch Polymere der Struktur wie sie Abb.16 darstellt,entstehen würden.



M = Si, Ge

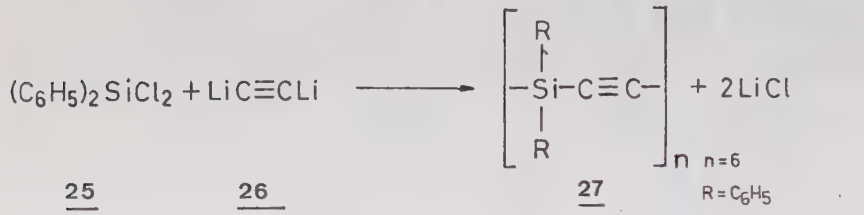
22

Abb.16 Struktur polymerer acetylenverbrückter Metallphthalocyanine $[PcMC{\equiv}C]$ (22)

Neben dem Acetyliddianion C_2^{2-} und dem N^{3-} -Ion können auch Brückensysteme mit größerer Raumbeanspruchung und größerer linearer Ausdehnung entlang der z-Achse verwendet werden. Um das in Abb.16 acetylenverbrückte Polymer zu synthetisieren, wurden zunächst verschiedene Methoden zur Darstellung polymerer Metallacetylide an Systemen mit tetraedrischer Koordination entwickelt. So wurden polymere Zinnacetylide 24 durch Umsetzung von Diaminostannanen 22 mit Acetylen 23 erhalten [88)89)90)]

22 23 24

Polymere Siliciumacetylide werden leicht durch Umsetzung von Dichlorsilanen 25 mit Dilithiumacetylid (26) erhalten [90].



25 26 27

Die Darstellung von 27 kann auch mit gleicher Ausbeute und gleichem Polymerisationsgrad über die Digrignardverbindung des Acetylens erfolgen [91]. Nach diesem Muster sollten auch die in Abb.16 gezeigten acetylenverbrückten Metallphthalocyanine dargestellt werden.

2. PHTHALOCYANINE

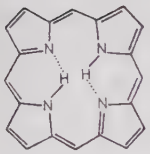
2.1. Allgemeines

Nachdem BRAUN und TCHERNIAC zufällig 1907 das metallfreie Phthalocyanin entdeckt hatten [92], synthetisierte DE DIESBACH als erster den Kupfermetallkomplex [93]. LINSTEAD und Mitarbeiter waren es, welche die Struktur des Phthalocyanins und die Grundlagen dieser Chemie erforschten und der Verbindung den bis heute gültigen Namen gaben [94][95].

Das Molekül ist planar gebaut und besitzt ein cyclisches aromatisches System von 18 π-Elektronen.

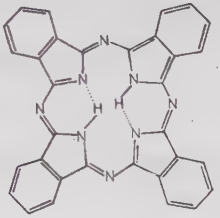
Die Erfüllung der Hückel-Regel und die Planarität sind wichtige Voraussetzungen für den aromatischen Charakter dieser Verbindung.

Im Aufbau erinnert das aus vier Isoindoleinheiten aufgebaute und durch vier Stickstoffatome verknüpfte Phthalocyanin an den Grundkörper des in der Natur vorkommenden Hämins;so kann es auch in Anlehnung an das Porphin als Tetrabenzotetraaza-porphin bezeichnet werden.



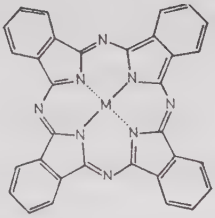
28

Porphin P



29

Phthalocyanin PcH_2



16

PcM

Trotz der strukturellen Verwandtschaft zu den in der Natur weit verbreiteten Blut-und Blattfarbstoffen Hämin und Chlorophyll sind Phthalocyanine selbst in der Natur bisher nicht gefunden worden.

Wie in den Porphinen können die beiden inneren N-gebundenen Wasserstoffatome durch nahezu alle Metalle des Periodensystems ersetzt werden und bilden mit einigen Metallen recht stabile Komplexe.Beispielsweise kann Kupferphthalocyanin bei 5oo-58o^{o} C unter Inertgas bei Normaldruck unzersetzt sublimiert werden und im Vakuum bis auf 9oo^{o} C erhitzt werden,ohne sich dabei zu zersetzen [96].Somit gehören Metallphthalocyanine zu den thermisch stabilsten bekannten organischen Verbindungen.

Bemerkenswert ist auch die chemische Stabilität des Phthalocyaninsystems.Alle Phthalocyanine lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure und auch in einigen anderen starken Säuren [97]. Dabei werden die Stickstoffatome des Ringsystems protoniert, und die gebildeten Salze gehen in Lösung.Durch Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser werden die meisten Phthalocyanine unverändert zurück gewonnen;einige Komplexe werden hierbei demetalliert,in keinem Fall wird das Ringsystem angegriffen. Lediglich starke oxydierende Säuren wie Salpetersäure oder Chromschwefelsäure greifen langsam den Ring an und bilden das Oxydationsendprodukt Phthalimid.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal,das dieser Verbindungsklasse den Namen gab (cyanin =dunkelblau) und das Interesse der chemischen Industrie erregte,ist die tiefe Farbe,die in Abhängigkeit des komplexierten Metallatoms und je nach Herstellungsart und Teilchengröße blaue bis grüne Pulver liefert [98].Durch Substitution an den Benzolringen des Phthalocyanins mit geeigneten Resten wird eine ganze Palette lichtechter und zum Teil wasserlöslicher Farbstoffe erhalten,die vom rotstichigen Blau bis zum gelbstichigen Grün reichen.

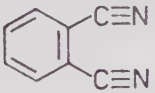
Über die elektrischen Eigenschaften von Phthalocyaninen wurde bereits im Jahre 1948 [99)100] berichtet,und seither hat sich diese Substanzklasse zu einem Versuchsobjekt der Festkörperphysik entwickelt [101].

2.2 Darstellung

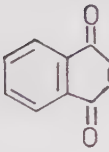
Die Reaktion zur Darstellung des Phthalocyaninmoleküls ist stark exotherm und wird trotz der zunächst komplex erscheinen-

den Struktur in einem Schritt aus leicht zugänglichen Grundstoffen gebildet.Bei der Synthese des Kupferphthalocyanins aus Phthalodinitril wird eine beträchtliche Reaktionswärme frei (83o kJ/mol).Der niedrige Energiegehalt des Endprodukts kann durch Resonanzstabilisierung gedeutet werden und erklärt die leichte Bildung des Pc-moleküls.

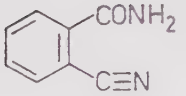
Die wichtigsten Synthesen der Metallphthalocyanine 16 sollen im folgenden wiedergegeben werden:

(1) 4  + M $\xrightarrow[\text{b. Lösungsm. 200°C}]{\text{a. Schmelze 300°C}}$ PcM

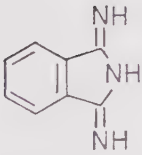
30 16

(2) 4  + MX_2 + $(H_2N)_2CO$ $\xrightarrow[\text{b. Lösungsm. 200°C}]{\text{a. Schmelze 300°C}}$ PcM

31 16

(3) 4  + M $\xrightarrow[\text{trocken}]{\text{300°C}}$ PcM + $4\,H_2O$

32 16

(4) 4  + MX_2 $\xrightarrow[\text{Rückfluß}]{\text{Formamid}}$ PcM + $4NH_3$ + 2HX

33 16

(5) $PcH_2 + MX_2 \xrightarrow[240°C]{\text{Chinolin}} PcM + 2HX$

29 16

(6) $PcLi_2 + MX_2 \xrightarrow[25°C]{\text{Lösungsm.}} PcM + 2LiX$

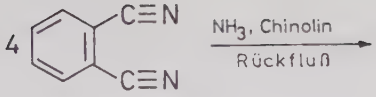
34 16

Ausgehend von Phthalodinitril (30) oder Phthalsäureanhydrid (31) werden industriell Phthalocyanine nach Verfahren (1.) und (2.) hergestellt. Die Reaktion (2.) wird mit Ammoniummolybdat in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, 1-Chlornaphthalin oder Trichlorbenzol katalysiert. Methoden (3.)-(6.) sind typische Laboratoriumsverfahren, da sie von teuren Grundchemikalien ausgehen, dabei aber die Ausbeuten wesentlich höher liegen.
Metallfreies PcH_2 (29) kann durch Ansäuern von Alkalimetallphthalocyanin nach Gl.7 erhalten werden [103].

(7) $PcNa_2 + 2H_3O^+ \longrightarrow PcH_2 + 2Na^+ + 2H_2O$

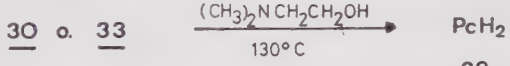
16a 29

In einer anderen Methode wird Phthalodinitril direkt in Chinolin oder Dimethylanilin bei 250° C in einer Ammoniakathmosphäre mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt [104]. Leider begünstigt die hohe Temperatur Nebenreaktionen, welche die Ausbeute erniedrigen.



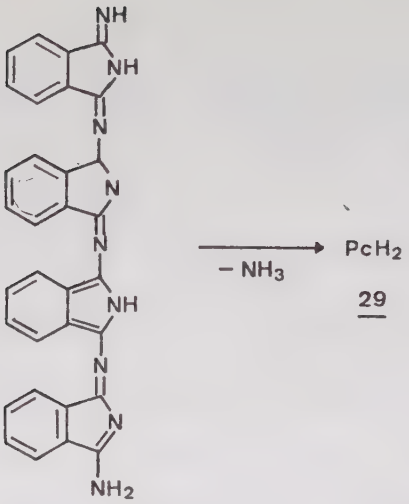
30 32

Die präparativ einfachste Methode metallfreie Phthalocyanine darzustellen geht von Phthalodinitril (30) oder Diiminoisoindolenin (33) aus,die beide am Phenylring substituiert sein können und in siedendem 2-Dimethylaminoethanol in hoher Ausbeute Phthalocyanin (29) liefern [104].Auch,wenn es in unserem Arbeitskreis bisher keinem gelang,ähnlich hohe Ausbeuten wie in der Literatur angegeben,zu erzielen,ist dies eine der besten und einfachsten Methoden PcH_2 29 darzustellen.



29

Die hohe Temperatur bei der Pc-Synthese erschwert die Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Doch kann bei der Synthese aus Phthalsäureanhydrid und Harnstoff oder Phthalodinitril in erster Reaktionsfolgedie Bildung von 1,3-Diiminoisoindolenin 33 als Zwischenstufe angenommen werden,welches weiter zum offenen Pc 34 reagiert und dann unter Austritt von Ammoniak das Pc-Ringsystem bildet [105].



34 → 29

Die Reinigung der so gewonnenen Phthalocyanine bereitet sehr oft Schwierigkeiten,da die unsubstituierten Verbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.In den bereits erwähnten hochsiedenden Lösungsmitteln liegt die Löslichkeit im Bereich von einigen mg pro Liter.
Säurestabile Phthalocyanine werden in konz. Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser rein gefällt.Die wirksamste Methode reine Phthalocyanine zu erhalten ist die Sublimation im Vakuum oder im Trägergasstrom bei Temperaturen um 4oo^{o} C.Auf diese Weise wird ein kristallines Produkt erhalten.

2.3. Struktur

Durch oxydative Abbaureaktionen konnten LINSTEAD und Mitarbeiter 1934 intuitiv die korrekte Struktur ermitteln und die strukturelle Verwandtschaft zu dem damals bereits bekannten Por-

phingerüst zeigen [1o6].Mit der damals noch jungen physikalischen Meßmethodik der Roentgenstrukturanalyse bestätigten J.M.ROBERTSON und I.WOODWARD später die Strukturvorhersage und erkannten anhand der genau ermittelten Lage der Atome die planare D_{4h}-Symmetrie des Phthalocyaningerüstes [1o7][1o8]. Abweichungen von der Planarität treten dann auf,wenn der Atomradius des Zentralatoms größer als die zu Verfügung stehende Lücke ist.Im PcSn wird das zweiwertige Zinn aufgrund seiner Übergröße aus der Lücke gedrängt und liegt 11pm oberhalb des Ringes [1o9].Im $PcSnCl_2$ ist die Lücke selbst für das vierwertige Zinn zu klein,sodaß hier der gesamte Ring verdrillt wird und anschaulich mit einer in der Mitte zersägten Untertasse verglichen wird,wobei die eine Hälfte umgestülpt ist. PcH_2(29) und die meisten Metallphthalocyanine kommen in verschiedenen Kristallmodifikationen vor,die mit den Anfangsbuchstaben des griechischen Alphabets bezeichnet werden.Die polymeren Formen unterscheiden sich in ihren Infrarotspektren, Reflexionsspektren,Roentgenpulverdiagrammen und ihrer Leitfähigkeit [11o].Kupferphthalocyanin z.B. kommt in 5 verschiedenen polymorphen Formen vor,die mit α,ß,γ,δ und ε bezeichnet und die ineinander umgewandelt werden können [111].Der Enthalpieunterschied zwischen α und ß-Kupferphthalocyanin beträgt 1o,75 kJ/mol [112],wobei die ß-Modifikation die thermodynamisch stabilere ist.Allen Modifikationen gemeinsam ist die eindimensionale Stapelung der Moleküle;unterschiedlich dagegen ist die Anordnung der Stapel zueinander,wie es in der Abb.17 anhand der α und ß-Struktur des Kupferphthalocyanins deutlich wird.

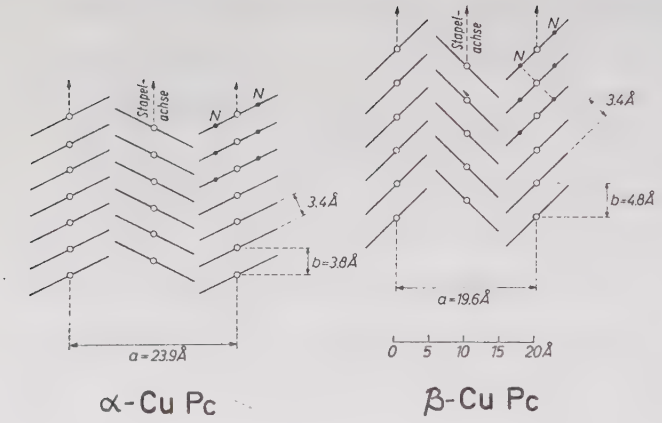


Abb.17 Anordnung der Cu-phthalocyaninmoleküle in der α und β-Form [113]

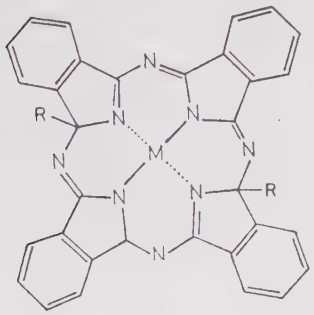
Die α-Modifikation stellt die dichteste Packung der Phthalocyaninringe dar;da jedoch in der β-Form das Metall sich in der energetisch günstigeren pseudooktaedrischen Umgebung befindet, ist dies die stabilere Form.Diese Umgebung des Metalls wird durch die axiale Lage der Stickstoffatome der nachbarständigen Phthalocyanine innerhalb des Stapels erreicht.

2.4. Chemische Eigenschaften

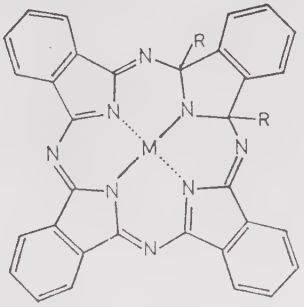
Die chemische Stabilität von Phthalocyaninen wird wesentlich von der Art des Zentralatoms bestimmt.Daneben gibt es jedoch eine Reihe allgemeiner Eigenschaften.

In wäßrigen Lösungen starker Oxydationsmittel wird das Phthalocyaningerüst völlig zerstört.Für die Oxydation eines Moleküls

Kupferphthalocyanin wird ein Atom Sauerstoff verbraucht;wie bei der Oxydation mit Cer(IV)sulfat in schwefelsaurer Lösung nachgewiesen wurde [106].Diese Reaktion,ebenso wie der oxydative Abbau mit Salpetersäure [114], kann zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Kupferphthalocyanin benutzt werden. Der Phthalocyaninring wird dabei überwiegend zu Phthalimid abgebaut.Definierte Oxydationsprodukte der Phthalocyanine werden durch Oxydation in nichtwäßrigem Milieu erhalten.Die Oxydation kann dabei am Ringsystem erfolgen,oder es können die Oxydationsstufen der zentralen Metallatome verändert werden.Bei der Oxydation des Ringsystems entstehen Abkömmlinge des Tetracycloisoindolenins 35 und 36 [115].



35

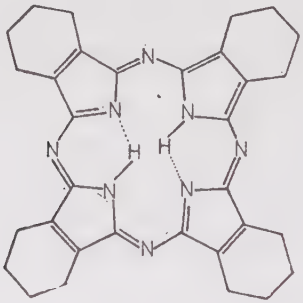


36

Wird die Oxydation mit Brom in Methanol oder Methanol/Pyridin durchgeführt,so erhält man Alkoxy-und Bromderivate (R=OCH_3 bzw.Br). Derartige Derivate werden von Phthalocyaninen mit Mg,Zn,Fe,Co, Ni und Cu als Zentralatom gebildet.Die Addukte sind sehr viel heller als ihre Ausgangsprodukte und können in guten Ausbeuten

zu den entsprechenden Phthalocyaninen reduziert werden.Außerdem lösen sie sich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. Besonders bei den Übergangsmetallen kann eine Oxydation auch am Metallatom erfolgen,wobei sich meistens sechsfach koordinierte Komplexe bilden [116].

Eine Reduktion des Ringsystems kann sowohl am zentralen Metallatom,alsauch an den Kohlenstoffatomen erfolgen.Aus 3,4,5,6-Tetrahydrophthalodinitril wird die reduzierte Form des Ringsystems,das Hexadecahydrophthalocyanin (37) erhalten [117].



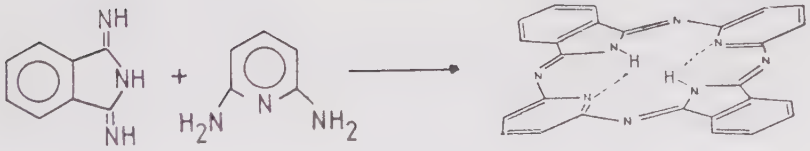
37

Die Reduktion der peripheren Ringe verändert nicht grundsätzlich die Eigenschaften.Beispielsweise bleibt die Farbe erhalten. Bei der reversiblen Reduktion werden Elektronen vom inneren Ringsystem oder dem zentralen Metallatom aufgenommen.Bei dieser Reaktion tritt eine Farbreaktion auf.Die Reduktionsprodukte sind meistens schwachfarbig.Diese Reaktion greift das für die Farbigkeit der Verbindung verantwortliche π-System an.

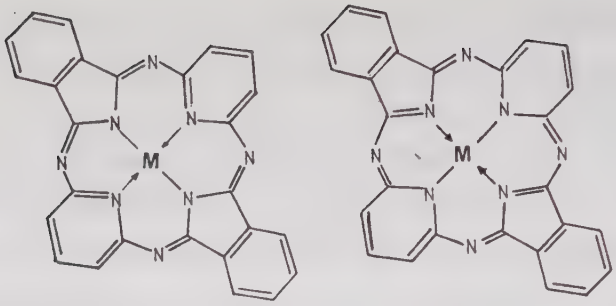
3.HEMIPORPHYRAZINE

3.1. Allgemeines

Anfang der 5oer Jahre gelang LINSTEAD und ELVIDGE die Synthese von makrocyclischen Verbindungen,die in ihrer Struktur dem Phthalocyanin ähnlich sind [118)-12o)].Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen 1,3-Diiminoisoindolenin (33) mit 1,3-Diaminen der aromatischen und heterocyclischen Reihe wurden Makrocyclen erhalten,die sich vom Phthalocyanin dadurch unterscheiden,daß zwei Isoindoleinheiten durch zwei Phenylringe oder beim Hemiporphyrazin (38) durch zwei Pyridinringe ersetzt sind.



33 39 38



40a 40b

Abb.18 Die zwei mesomeren Grenzformen des Metallhemiporphyrazingerüstes HpM

In späteren Arbeiten wird die Darstellung von 38 aus Phthalodinitril (3o) mit 2,6-Diaminopyridin (39)beschrieben [121)122)].

3.2. Struktur

Erste Kristallstrukturuntersuchungen,die von SPEAKMAN an Nickelhemiporphyrazin (4o) durchgeführt wurden,ergaben eine beträchtliche Abweichung des Ringes von der Planarität [123)].Dagegen wird in neueren Untersuchungen [124)125)] an Germaniumhemiporphyrazinen übereinstimmend eine nur geringfügige Abweichung von der Planarität festgestellt.

Bei gleichem Betrag der mesomeren Formen 4o a und 4o b zur Gesamtstruktur des Metallkomplexes müßte man einen völligen Bindungsausgleich erwarten.Eine genaue Beobachtung aller Abstände im Hemiporphyrazinliganden zeigt jedoch,daß die durchgehende Konjugation an den peripheren Azabrücken unterbrochen ist [125)].

Offensichtlich sind die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen

an den Stellen lokalisiert,wie sie Struktur 4o a zeigt.Dieser Sachverhalt spricht für ein deutliches Übergewicht der mesomeren Grenzform 4o a.H-NMR [126)127)]-und elektronenspektroskopische Untersuchungen belegen die gewonnenen Erkenntnisse aus der Strukturuntersuchung und lassen auf das Fehlen eines ausgedehnten elektronischen π-Systems,ähnlich wie im Phthalocyaninsystem beobachtet,schließen.Vielmehr konzentrieren sich die aromatischen π-Systeme auf die Phenyl-bzw. Pyridinringe. Da die durchgehende Konjugation im Hemiporphyrazinring unterbrochen ist,fehlt dieser Verbindung die tiefe Farbe,die man vom Phthalocyanin kennt.Somit ist diese Verbindung für eine technische Verwendung als Farbstoff unbrauchbar.Aus diesem Grund wurde den Hemiporphyrazinen bei weitem nicht die Aufmerksamkeit zu Teil wie dem Pc-system.

3.3. Chemische Eigenschaften

Obwohl nur wenig über die Reaktivität dieser Verbindung bekannt ist,läßt sich im Vergleich zum Phthalocyanin folgendes sagen:

1. Der Makrocyclus 4o wird leichter von Säuren angegriffen, so spaltet konzentrierte Salzsäure in der Wärme den Cyclus 4o unabhängig vom Metall zu Phthalimid und 39.
2. Im Gegensatz zu homologen Metallphthalocyaninen können die Metalle in einigen Fällen,wie z.B. dem HpPb 4o aus dem Makrocyclus mit H_2S in der Hitze als Metallsulfid gefällt werden.Dies spricht für eine geringere Stabilität der Metall-Ligand-Bindung im Hemiporphyrazin 4o und für ein Dissoziationsgleichgewicht in Lösung,das durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$HpPb \rightleftharpoons Hp^{2-} + Pb^{2+}$$

40

3. Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität der Metallhemiporphyrazine 40 ,sodaß ähnlich wie in der Phthalocyaninreihe durch thermische Entwässerung im Vakuum bei 350-400° C aus $HpGe(OH)_2$ (41) und $HpSn(OH)_2$ (42) sauerstoffverbrückte Polymere gebildet werden [126)-132)].

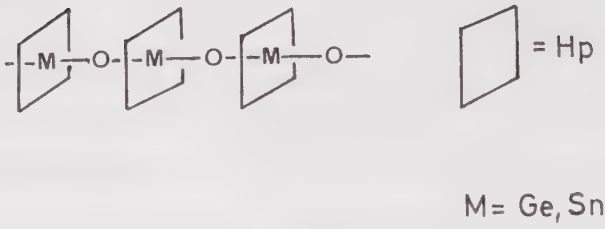
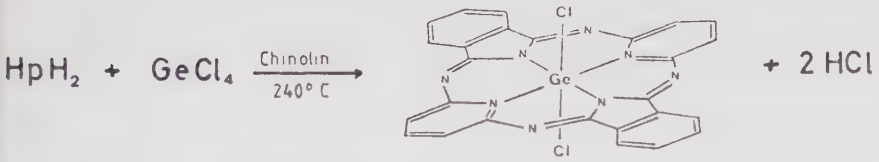


Abb.19 Sauerstoffverbrückte Hemiporphyrazinpolymere

3.4. Hemiporphyrazine mit Metallen der 4.Hauptgruppe

Ober Darstellung und Eigenschaften des Bleikomplexes mit dem Liganden 38 berichteten LINSTEAD und ELVIDGE bereits in ihrer ersten Veröffentlichung über diesen Makrocyclus [118].Die Synthese der Zinnhemiporphyrazine,in denen das Metall einmal zweiwertig und dann in quasioktaedrischer Umgebung im 4-wertigen Zustand vorliegt gelang,M.E. KENNEY und Mitarbeitern[126]. Hemiporphyrazine mit Germanium als Zentralatom 44 wurden aus dem metallfreien Makrocyclus 38 durch Umsetzung mit $GeCl_4$ erhalten.44 diente als Ausgangsverbindung,um durch Substitutionsreaktionen andere axiale Liganden einzuführen [127].



38 43 44

Trotz intensiver Bemühungen [128)129)] gelang es bis heute nicht, Silicium in den Makrocyclus 38 einzuführen.Dies wird einerseits damit erklärt,daß die Lücke in 4o für das 4-wertige Silicium zu groß ist und andererseits durch den geringeren Stabilisierungseffekt des Hemiporphyrazinliganden, der nicht ausreichend ist, um die oktaedrische Koordination am Silicium zu erzwingen.

4. AUFGABENSTELLUNG

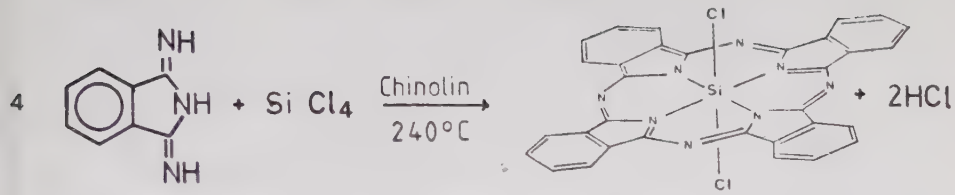
Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen Syntheseweg zu polymeren acetylenverbrückten Silicium-und Germaniumphthalocyaninen entsprechend der Abb. 17 auszuarbeiten. Dazu war es notwendig, grundsätzlich die Frage zu untersuchen, ob Silicium- und Germaniumphthalocyanine mit bisaxialen Acetylengruppen darstellbar und beständig sind.
Entsprechende Untersuchungen wurden auf das Hemiporphyrazin übertragen.

4.1. Phthalocyanine mit Germanium und Silicium als Zentralatom

4.1.1. Allgemeines

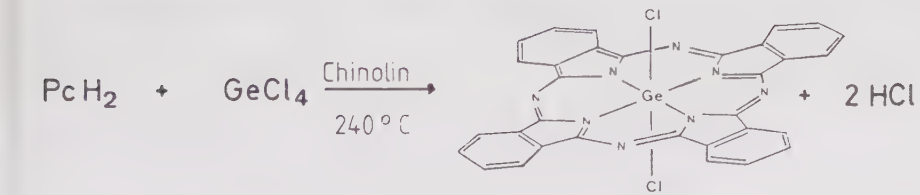
Silicium und Germanium bevorzugen normalerweise die tetraedrische Koordination. Wegen der Möglichkeit der Valenzschalenerweiterung durch Verwendung der äußeren d-Orbitale läßt sich jedoch auch bei diesen Elementen die oktaedrische Koordination verwirklichen, wenn als Liganden stark elektronegative Atome oder Atomgruppen verwendet werden. So kennt man u.a. oktaedrische Halogenkomplexe wie SiF_6^{2-} oder trans-$GeCl_4(py)_2$ [133].
Da Germanium und insbesondere Silicium in vielen Reaktionen sich eher wie Nichtmetalle verhalten, überrascht es nicht, daß Phthalocyanine mit Si(45) [134] und Ge(46) [135] als Zentralatom erst 1960 von M.E.KENNEY und seinen Mitarbeitern synthetisiert wurden. Bei den ersten Darstellungsversuchen mit Phthalodinitril (30) waren die Ausbeuten recht unbefriedigend. Erst als das bei der Pc-Synthese als Zwischenstufe vermutete 1,3-Diiminoisoindolenin (33) als Ausgangsprodukt gewählt wurde, erhielt man in 70%iger

Ausbeute $PcSiCl_2$ (45) [136].



33 44 45

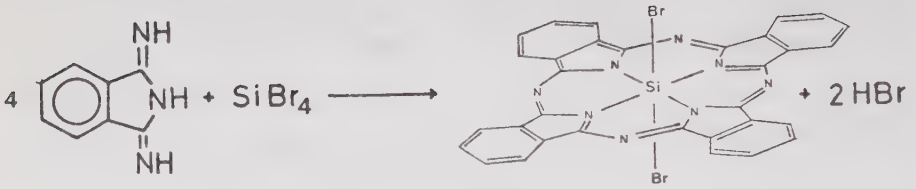
Dichlorophthalocyaninatogermanium (46) wurde in befriedigenden Ausbeuten aus dem metallfreien Makrocyclus 29 durch Umsetzung mit $GeCl_4$ in siedendem Chinolin erhalten [137].



29 43 46

45 und 46 dienen als Ausgangsverbindungen für eine Fülle neuer gut charakterisierter Pc, die durch Substitution der axialständigen Halogene entstehen.

Nach gleichem Syntheseschema wurden $PcSiBr_2$ (48)und $PcSi(OOCCH_3)_2$ (49) erhalten [138].



33 47 48

4.1.2. Chemische Eigenschaften der Germanium-und Siliciumphthalocyanine

Die thermische Stabilität,die Phthalocyanine allgemein auszeichnet, gilt auch für die Verbindungen 45 und 46,wobei Dichlorophthalocyaninatogermanium (46) den Siliciumkomplex 45 in der Stabilität übertrifft [139].

Während 45 in Helium bei 535° C sich in Phthalodinitril (3o) und SiO_2 zu zersetzen beginnt,setzt dieser Vorgang beim Germanium-Komplex 46 erst bei 55o° C ein.An Luft zersetzen sich 45 und 46 bei 45o° C,wobei IR-Spektroskopisch Phthalodinitril (3o),o-Cyanobenzamid (32) und Phthalsäureanhydrid (31) identifiziert wurden. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Si-N und Si-Cl sowie der Ge-N und Ge-Cl-Bindungen ist hinreichend bekannt [14o].Durch den Einbau der beiden Elemente in den Phthalocyaninring verliert sich diese Eigenschaft in beiden Fällen völlig,sodaß selbst in hochkonzentrierter Schwefelsäure der Komplex kaum angegriffen wird.

Beim Wiederausfällen der Komplexe aus der schwefelsauren Lösung mit Wasser wird im Falle von 45 und 46 die Metall-Chlor-Bindung hydrolysiert [141]. Diese kinetische Stabilität der Verbindungen 45 und 46 wird durch die koordinative oktaedrische Absättigung der Zentralatome erklärt.

Tetrakoordinierte Silicium-oder Germaniumverbindungen werden nucleophil angegriffen, indem ein pentakoordinierter Übergangszustand ausgebildet wird. Im Falle von 45 oder 46 müßte bei gleichem Reaktionsschema ein heptakoordinierter Übergangszustand postuliert werden. Dies jedoch scheint unwahrscheinlich, da die oktaedrische Umgebung für Silicium und Germanium derart günstig ist, daß eine höhere Absättigung nicht angestrebt wird.

Vielmehr scheint der Reaktionsablauf z.B. für Dihydroxyphthalocyaninatosilicium (49) mit Alkoholen S_N1-ähnlich über Siliconiumionen 51 oder im Falle des analogen Germaniumkomplexes 50 über Germoniumionen 52 zu verlaufen. Dabei kann die positive Ladung am Silicium oder Germanium über das gesamte Ringsystem delokalisieren, wobei die dxz-und dyz-Orbitale der Zentralatome mit einbezogen werden [142)143)].

$$PcSi(OH)_2 + HOR \longrightarrow HOPcSiOH_2^+$$

$$\underset{49}{HOPcSiOH_2^+} \longrightarrow \underset{51}{HOPcSi^+} + H_2O$$

$$HOPcSi^+ + HOR \longrightarrow HOPcSiOR$$

Auf diese Art und Weise sind alle neuen Silicium-und Germaniumphthalocyanine synthetisiert worden.

Ausgehend von Dichlorophthalocyaninatosilicium (45) und -germanium (46) werden durch Halogenaustausch $PcSiBr_2$ 53 [144)], $PcGeBr_2$ 54 [127)]

$PcGeJ_2$ 55 [127] und die inerten $PcSiF_2$ 56 [144] sowie $PcGeF_2$ 57 [127] gewonnen.

Durch Hydrolyse der Dichlorkomplexe 45 und 46 in alkalischer Pyridinlösung erhält man $PcSi(OH)_2$ (49)[136] und $PcGe(OH)_2$ (5o) [134],die wiederum als Ausgangsverbindungen für thermisch stabile Polymere 17 dienen,wie in der Abb.12 gezeigt wird [127)145)146)147)].

Werden die Hydroxidgruppen durch raumerfüllende alkoholische Reste substituiert,so nimmt die Löslichkeit der Phthalocyanine in gängigen organischen Lösungsmitteln mit der Platzbeanspruchung des Restes zu,sodaß NMR-Untersuchungen möglich werden [127)148)149)].

Aus sterischen Gründen ist die Metall-Sauerstoff-Bindung in den so erhaltenen Derivaten nahezu linear;dieser Sachverhalt ergibt sich aus der Roentgenstrukturanalyse des $PcSi\left[OSi(CH_3)_3\right]_2$ (58)[15o].

In den sauerstoffverbrückten Polymeren 17 wird ebenfalls aus sterischen Gründen eine lineare Anordnung angenommen.

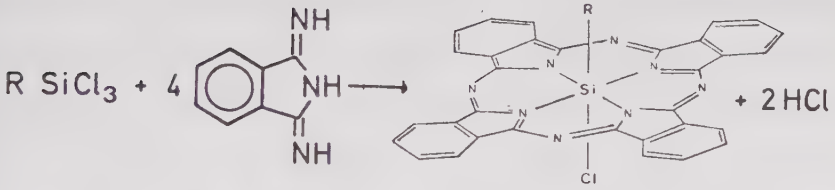
Durch Substitutionsreaktionen an den axialen Positionen gelangte man zu ungefähr 5o neuen gut charakterisierten Silicium-und Germaniumphthalocyaninen.

4.2. Silicium-und Germaniumphthalocyanine mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen

Da die meisten tetraedrisch koordinierten Organosilicium-und germaniumverbindungen eine bemerkenswert hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen,lassen sie sich leicht herstellen und handhaben [151].

Wie bereits aufgezeigt,überträgt sich dieses Verhalten nicht unbedingt auf die oktaedrische Koordination in den Phthalocyaninen dieser beiden Elemente.Erste Synthesen zur Darstellung von un-

symmetrisch mit Organoresten substituierten Siliciumphthalocyaninen wurden von M.E.KENNEY und Mitarbeitern durchgeführt.Die Synthesen gingen von einer in den Ausgangsverbindungen bereits präformierten Silicium-Kohlenstoff-Bindung aus,wobei der Makrocyclus quasi um das Zentralatom mit dem vorliegenden organischen Rest gebildet wurde.



59 33 60 R = CH_3

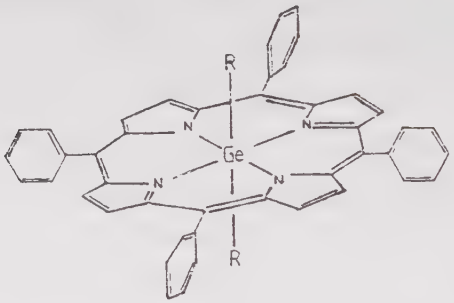
R=CH_3 60 [152)153)], C_2H_5 61 [148)], C_3H_7 61 [154)], C_6H_5 62 [152)]

Die Ausbeuten sind bei dieser Darstellungsmethode bescheiden,und die eingeführten Reste beschränken sich auf die wenigen genannten. So ließ sich mit dieser Methode ein bissubstituiertes Siliciumphthalocyanin nicht synthetisieren.

Eigene Versuche zur Synthese von Trans-diphenylphthalocyaninatosilicium (63) mit $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 64 und 33 oder PcH_2 (29) schlugen alle fehl.In geringerer Ausbeute entstand $PcSiCl_2$ 45.

Unsymmetrisch substituierte Alkyl-oder Arylgermaniumphthalocyanine wurden trotz Bemühen nicht erhalten [154)].

Es überrascht,daß über die Bildung und Eigenschaften von Silicium- und Germaniumphthalocyaninen,in denen beide axiale Positionen durch organische Reste besetzt sind,nur in zwei kurzen Mitteilungen berichtet wurde [155)156)] und in denen die Synthese von $PcGe(C_8H_{17})_2$ (65) und $PcSi(C_8H_{17})_2$ (66) geschildert wird. Im Anschluß an diese Arbeiten gelang POMMIER [157)158)] die Synthese von Bis-alkyl-(tetraphenyl)porphinatogermanium (67), in dem das Metall ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist,wobei TPP wie Pc D_{4h}-Symmetrie besitzt.



67

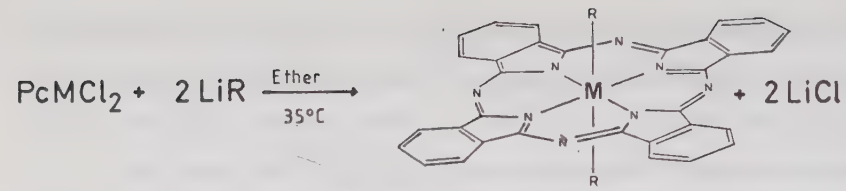
Um die in Abb.16 gezeigte Struktur synthetisch zu realisieren, interessierte uns vorerst,ob es grundsätzlich möglich ist,eine Metall-Kohlenstoff-Bindung zu knüpfen,wenn die Metalle-in diesem Fall Si und Ge-vom Pc oder Hp komplexiert sind.Zu diesem Zweck wurden zunächst ausgehend vom $PcSiCl_2$ (45) und $PcGeCl_2$ (46)beide Halogenatome durch Alkinreste substituiert,wobei das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom die direkte Metallkohlenstoffbindung ausbildet.Diese monomeren Modellverbindungen ließen sich relativ einfach charakterisieren,und wie sich nachher herausstellte,waren

die so gewonnenen neuen Erkenntnisse für die Strukturermittlung der später synthetisierten polymeren Verbindungen von großem Nutzen.

Dank dem großen technischen Interesse,welches die Silicium- und Germaniumorganischen Verbindungen besitzen,gibt es eine Fülle von Methoden zur Bildung von Metall-Kohlenstoffbindungen dieser Metalle [159].Da jedoch die Reaktivität der Metall-Cl-Bindung in den verwendeten Ausgangsverbindungen 45 und 46 bei weitem nicht so ausgeprägt ist wie in tetraedrisch koordinierten Halogeniden dieser Elemente,wird die Auswahl der Methoden zunehmend geringer.So bleibt für die Verknüpfung organischer Gruppen mit 45 und 46 die Reaktion der betreffenden Alkinylverbindung stärker elektropositiver Metalle übrig,wie z.B. Alkinyl-grignard-oder Alkalimetallreagentien.

4.2.1. Synthese und Charakterisierung von Trans-(bis-1-alkinyl)--Silicium-und-Germaniumphthalocyaninen

Da mit Lithium-Organylen erfolgreich die tetraedrisch koordinierten,organosubstituierten Si-und Ge-Verbindungen synthetisiert wurden [90)91)],ging man zunächst von den bekannten Dichloriden 45 und 46 aus und setzte diese mit den Organolithiumverbindungen 68 in Ether um.Mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit der Verbindungen 45 und 46 in Ether wurde die Reaktion in der Siedehitze über mehrere Stunden durchgeführt.

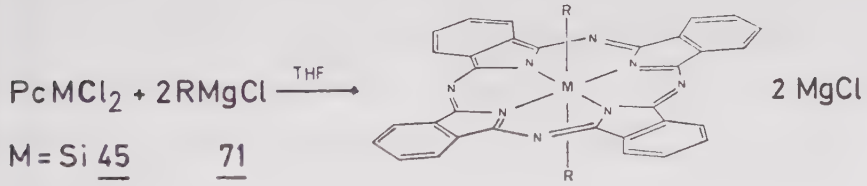


M=Si 45 68 M=Si 69
M=Ge 46 M=Ge 70

R=C≡CH 68a
R=C≡CC$_6$H$_5$ 68b 69b 70b
R=C≡CCH$_3$ 68d

Mit dieser Methode konnte der Phenylacetylenrest mit mäßigen Ausbeuten in die axiale Position der Komplexe 69b und 7ob eingeführt werden,während die Umsetzung mit anderen Resten 68a und 68d zu nicht identifizierbaren Produkten führte.Da bei der Zielsetzung dieser Synthese auf vollständige Umsetzung geachtet werden mußte,wurde dieser Syntheseweg verlassen,um sich erfolgversprechenderen Synthesemethoden zuzuwenden.
Da es KENNEY und Mitarbeitern gelungen war [18o] ,die beiden Cl-Atome in PcMCl$_2$ 45 und 46 gegen-NCO;NCS und-NCSe über die Silbersalze auszutauschen,wurde im nächsten Versuch geprüft, ob die Methode sich auch auf die Einführung von Alkinylresten in den Komplex eignet.Dazu wurden die Silberacetylide von Phenylacetylen und Propin unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen (Schutzschild !) in siedendem absoluten Pyridin mit 45 und 46 unter Lichtausschluß umgesetzt.Da nach der Aufarbeitung neben unumgesetztem 45 und 46 beträchtliche,IR-spektroskopisch nachgewiesene Mengen PcM(OH)$_2$ 49,5o entstanden waren,wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

In einer dritten Methode wurde die Umsetzung der Chloride 45 und 46 mit Alkinylgrignardreagenzien 71 a-e mit Erfolg angewendet.Die eingesetzten Grignardverbindungen 71 a-e wurden leicht durch Umgrignardierung von Methylmagnesiumchlorid (83) mit den entsprechenden Alkinen hergestellt.Die so erhaltenen Reagenzien 71 wurden in zwei-bis dreifachem Überschuß mit $PcMCl_2$ 45 und 46 in siedendem THF umgesetzt.Auf diesem Wege erhielt man die gewünschten Trans-bis-(1-alkinyl)phthalocyaninatosilicium 69 a-e und-germanium-Verbindungen in reiner Form in hohen Ausbeuten.



M=Si 69 M=Ge 70

R	
$C\equiv CH$	71a
$C\equiv CC_6H_5$	71b
$C\equiv CC(CH_3)_3$	71c
$C\equiv CCH_3$	71d
$C\equiv CC_6H_4C\equiv CH$	71e

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Ausgangsprodukte in THF und der Tatsache,daß der Angriff des Grignardreagenzes dank der koordinativen Absättigung von 45 und 46 gehindert ist,wird die Reaktion in der Siedehitze über mehrere Stunden durchgeführt. Wird anstelle von THF als Reaktionsmedium Dioxan,Ether oder HMPT

verwendet,so bewirken diese Lösungsmittel,daß entweder die Reaktion nur geringe Ausbeuten liefert oder Nebenreaktionen zu unerwünschten,nur schwer abzutrennenden Nebenprodukten führen.Somit wurde in der Reaktion,bei der Grignardreagenzien in THF eingesetzt werden,eine zuverlässige Methode gefunden,Chloratome in 45 und 46 durch beliebige Alkinylreste zu substituieren. Selbst Alkyl-und Arylreste lassen sich mit dieser Methode in 69 und 7o einführen.

Die erhaltenen blaugrünen mikrokristallinen Pulver sind licht- und feuchtigkeitsstabil und zeigen während mehreren Monaten keine Zersetzung.Eine thermogravimetrische Analyse der Verbindungen 69 a und 69 c bestätigte die relativ hohe thermische Stabilität. Beide Verbindungen zeigten bis 28o° C keine nennenswerte Veränderung;erst oberhalb dieser Temperatur wurde der Makrocyclus langsam abgebaut.Als flüchtige Zersetzungsprodukte wurden IR-spektroskopisch eindeutig Phthalimid und Phthalodinitril (3o) indentifiziert.

Werden die dargestellten Komplexe 69 a-e und 7o a-c z.B. in 1-Chlornaphthalin gelöst,so nimmt deren thermische Stabilität drastisch ab,außerdem sind die Lösungen lichtempfindlich.Aus diesem Grund war es nicht möglich,die Verbindungen aus hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMF,HMPT oder 1-Chlornaphthalin,in denen sich die Verbindungen zum geringen Teil lösen,umzukristallisieren.Bei diesen Versuchen wurde stets $PcSi(OH)_2$ (49) und $PcGe(OH)_2$ (5o) erhalten. In wäßrig-saurem Medium wurde die Hydrolyse von 69 a-e und 7o a-c gezielt durchgeführt.Als Endprodukt wurde in allen Fällen entweder 49 oder 5o erhalten.Bei der Hydrolyse von 69 b und 7o b konnte Phenylacetylen alszweite Hydrolysekomponente gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden.

Spektrale Eigenschaften von Bis-(1-alkinyl)phthalocyaninatosilicium und-germanium

Verbindung	R	IR Nujol $\nu_{C\equiv C}$ [$\nu_{\equiv C-H}$] cm^{-1}	^{1}H-NMR δ [ppm] $CDCl_3$	M^+ mit ^{28}Si, ^{74}Ge
69 a	C≡CH	2017 [3262]		590
69 b	C≡CC_6H_5	2148		742
69 c	C≡C-tBu	2132,2140	9,6 m,arom, 8,3m arom. o,82 s(CH_3)	702
69 d	C≡C-CH_3	2164		618
69 e	C≡C-C_6H_4-C≡CH	2136,2144 [3200]		790
70 a	C≡CH	2013 [3273]		636
70 b	C≡C-C_6H_5	2145		788
70 c	C≡C-tBu	2128,2137	9,62 m,arom. 8,36 m, arom. o,78 s(CH_3)	748

Daß raumerfüllende Gruppen an der Peripherie oder in axialer Stellung des Pc-Ringes die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöhen,ist hinreichend bekannt [149)150)165)]. Dies konnte auch von uns durch Einführen des t-Butylacetylenrestes in die axialen Positionen in 69 c und 70 c bestätigt werden. Der löslichkeitserhöhende Einfluß dieser Gruppe war so groß, daß von 69 c und 70 c in $CDCl_3$ ein H-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte (Tab 1).In beiden Fällen werden die Methylgruppen des t-Butylrestes als scharfes Singulett bei -0,82 ppm für 69 c und -0,78 ppm für 70 c beobachtet.Gegenüber dem freien t-Butylacetylen (1,2 ppm) sind die Protonen im Komplex um 2 ppm zu hohem Feld verschoben.Dieser Efffekt wird dem ausgeprägten 18 π-Elektronensystem des Pc-Ringes zugeschrieben,welcher auch die aromatischen Ringprotonen im H-NMR zu kleinem Feld verschiebt.
Wie aus Tab.1 ersichtlich,wird im IR-Spektrum in 69 a-e und 70 a-c die $\nu_{C\equiv C}$-Schwingung als scharfe Absorption beobachtet.Daneben zeigt jedes Spektrum die charakteristische Bandenabfolge des Pc-Ringsystems,deren Zuordnung bislang noch nicht eindeutig und vollständig durchgeführt werden konnte.
Verbindungen 69 a,69 e und 70 a zeigen die erwartete $\nu_{\equiv C-H}$ die in einem Bereich absorbiert,in dem üblicherweise vom Pc-Ring keine Banden erwartet werden.
Die Elektronenspektren der Verbindungen 69 a-e und 70 a-e in 1-Chlornaphthalin liefern nur wenig Informationen über die Struktur,da erwartungsgemäß der Einfluß der π-Elektronen der Dreifachbindung auf das aromatische System sich kaum auswirkt.Eine Konjugation ist aufgrund der ungünstigen Stellung nicht möglich.

So wird die Gestalt der Elektronenspektren wesentlich durch das ausgedehnte heteroaromatische 18 π-Elektronensystem bestimmt. Alle Spektren weisen eine intensive Absorption um 7oo nm auf, die von intensitätsschwächeren Schwingungsübergängen (Franck-Condon-Prinzip) begleitet wird.Daneben tritt die sogenannte Soret-Bande zwischen 3oo und 4oo nm auf.Die Bande bei 7oo nm ist für die tiefe Farbe der Phthalocyanine verantwortlich und deutet auf ein π-π^*Obergang hin [166].

Der Einfluß des UV-Lichtes wurde an der löslichen Verbindung 69 c ermittelt.Dazu wurde eine $4x1o^{-6}$ molare Lösung in THF in einer Quarzküvette ø 1 cm mittels einer Quecksilberhochdrucklampe ohne Filter bestrahlt,die Veränderung wurde anhand des UV-Spektrums verfolgt.Die intensive Absorption bei 69o nm nahm während der Bestrahlung rapide ab und verschwand bereits nach 1o-minütiger Bestrahlungsdauer.

Bestrahlt man eine Lösung von 69 c gleicher Konzentration in ($CHCl_3$) Chloroform mit Licht der Wellenlänge 332 nm und beobachtet die Veränderung wiederum UV-spektrophotometrisch,so nimmt der Extinktionswert gemessen bei 69o nm nach 1,5 h Bestrahlungsdauer um 1o% seines ursprünglichen Wertes ab.

Die aufgenommenen Massenspektren der Verbindungen 69 a-e und 7o a-c lieferten weitere wertvolle Hinweise zur Strukturermittlung.In allen Fällen erhielt man das Molekülion M^+,das nach folgendem Fragmentierungsschema zerfiel:

Erwartungsgemäß wurden die axialen Liganden,die nur labil an das Metall gebunden sind,der Reihe nach abgespalten,wobei die hohe Stabilität der drei Ionen in der Bildung von zweifach geladenen Spezies zum Ausdruck kommt.

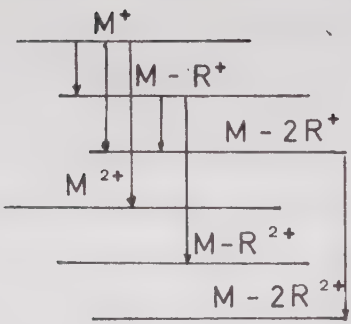


Abb. 2o Schema der Hauptfragmentierung von 69 a-e und 7o a-c

4.3. Synthese acetylenverbrückter polymerer Phthalocyanine und deren physikalische Charakterisierung

Der einfachste Brückenligand,der die Pc-Einheiten in der Weise verknüpft,wie Abb. 16 zeigt,ist das Acetylen selbst. Ausgehend von der geglückten Umsetzung des Diphenyldichlorsilanes (25) mit Dilithiumacetylid (26) zum entsprechenden Polymer 27 ,versuchte man zunächst die Verknüpfung der Pc--Ringe auf gleiche Art und Weise.Erwartungsgemäß führte auch hier die Umsetzung mit Lithiumreagenzien zu nicht identifizierbaren Produkten.Die Darstellung des Polymers 73 gelang nach der für die Monomeren 69 a-e beschriebenen Methode durch Umsetzung von $PcSiCl_2$ (45) und $PcGeBr_2$ (54) mit Bis-[brommagnesium]-acetylen (72) in THF.

Bis- [brommagnesium] acetylen (72) ist in der Literatur seit langem bekannt und gut charakterisiert worden [160)161)]. Es wird leicht in verschiedenen Lösungsmitteln aus Alkylmagnesiumbromid und Acetylen gebildet. In Ether als Lösungsmittel wird 72 als schweres Öl erhalten [162)], welches in Dichlormethan in Lösung gebracht wird.

Die stöchiometrische Umsetzung mit 45 erfolgt in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und THF in der Siedehitze über mehrere Stunden.

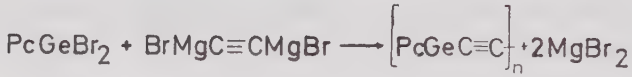
$$\underset{\underline{45}}{PcSiCl_2} + \underset{\underline{72}}{BrMgC{\equiv}CMgBr} \longrightarrow \underset{\underline{73}}{\left[PcSiC{\equiv}C\right]_n} + 2MgClBr$$

Die Darstellung von 73 erfolgte auch aus dem Monomer 69 a, das mit Ethylmagnesiumbromid (74) zunächst in die Bisgrignardverbindung 75 überführt wurde, 75 reagiert mit 45 in THF zu 73.

$$\underset{\underline{69}}{PcSi(C{\equiv}CH)_2} + 2\,\underset{\underline{74}}{EtMgBr} \longrightarrow \underset{\underline{75}}{PcSi(C{\equiv}CMgBr)_2} + 2\,C_2H_6$$

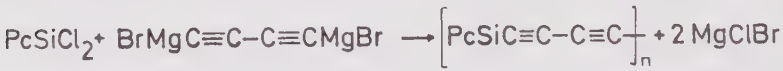
$$\underset{\underline{75}}{} + \underset{\underline{45}}{PcSiCl_2} \longrightarrow \underset{\underline{73}}{\left[PcSiC{\equiv}C\right]_n} + 2\,MgClBr$$

{PcGeC≡C}$_n$ 76 konnte nur dann erhalten werden, wenn als Ausgangsverbindung Dibrom(phthalocyaninato)germanium (54) eingesetzt wurde.

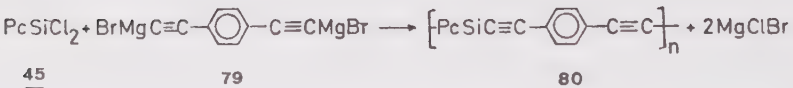


54 72 76

Daß Oligomere bzw. Polymere auch mit anderen Brückenliganden möglich sind, wird durch die Synthese von 78 und 80 gezeigt. Bisbrommagnesiumbutadiin (77) und Bisbrommagnesium-p-(diethinyl) benzol (79), lassen sich mit Dichloro(phthalocyaninato)silicium (45) in THF umsetzen, wobei 78 und 80 erhalten wurden.



45 77 78



45 79 80

Die Charakterisierung der dargestellten Oligomere bzw. Polymere 73, 76, 78, 80 warf eine Reihe von Problemen auf. Die erhaltenen tiefgrünen mikrokristallinen Pulver sind wie die Ausgangsverbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Daher entfallen alle spektroskopischen Methoden, bei denen die Substanz

in Lösung vorliegen muß.So sind auch die gängigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung nicht anwendbar.Um jedoch einen möglichst hohen Polymerisationsgrad zu erhalten,wurde die Reaktion mit stöchiometrischen Mengen beider Reaktionspartner durchgeführt.Die Elementaranalysen mehrerer Ansätze von 73 zeigten, daß 73 zwischen 1% und 2% Chlor enthielt.Unterstellt man,daß beide Endgruppen des Polymers mit Chloratomen besetzt sind,so errechnet sich aus 2% Chloranteil ein Polymerisationsgrad von 6,was aufgrund der Reaktionsführung den erwarteten Wert darstellt. Das IR-Spektrum von 73,aufgenommen in Nujol oder KBr, ist im Bereich von 4ooo-6oo cm^{-1} praktisch identisch mit dem des Monomeren 69 a ,wobei die $\nu_{C\equiv C}$ Schwingung,die bei 69 a als scharfe Bande bei 2o17 cm^{-1} auftritt,aufgrund der symmetrischen Substitution in 73 gelöscht wird.Zusätzlich werden die $\nu_{\equiv C-H}$ und eine weitere Bande bei 68o cm^{-1}, die der $\delta_{C\equiv C-H}$ Deformationsschwingung zugeordnet werden, bei 73 nicht beobachtet.
Damit konnte nur ein Ramanspektrum über das Vorhandensein des Brückenliganden Auskunft geben.Da es sich bei 73 um ein tiefdunkelgrünes Pulver handelt,mußte das Ramanspektrum in einer rotierenden gekühlten Probenkammer aufgenommen werden,um eine Zersetzung des Produktes bei der Aufnahme zu vermeiden *.Das Ramanspektrum zeigte eine schwache Bande bei 215o cm^{-1},die auf eine symmetrische $\nu_{C\equiv C}$-Schwingung deutet (Tab. 2).

* Für die Aufnahme der Resonanzramanspektren möchte ich Herrn Priv.Doz.Dr.H.HOMBORG vom Anorganischen Institut der Universität Kiel recht herzlich danken.

Das Elektronenspektrum von 73 in 1-Chlornaphthalin im Bereich von 35o-85o nm ähnelt dem des Monomeren 69 a mit einer intensiven Bande bei 7o7 nm.

Wegen der geringen Flüchtigkeit von 73 wurde ein Massenspektrum nur bei sehr hohen Verdampfungstemperaturen erhalten;trotzdem konnten $[PcSiC{\equiv}CH]^+$ und $[PcSi]^+$ als Bruchstücke eindeutig identifiziert werden.

Ein weiterer wichtiger Strukturbeweis für 73 konnte aus der Hydrolyse der Kohlenstoff-Metallbindung in salzsaurem wäßrigen THF gewonnen werden,bei der quantitativ $PcSi(OH)_2$ (49) erhalten wurde.

Mit den so gewonnnenen Erkenntnissen aus der spektralen Charakterisierung von 73 wurde auch $\{PcGeC{\equiv}C\}_n$ (76) identifiziert.Auch diese Verbindung war in der Bandenabfolge dem dargestellten Monomeren 7o a, bis auf die erwartungsgemäß fehlenden Schwingungen, ähnlich.Im Massenspektrum von 76 wurden ebenfalls $[PcGeC{\equiv}CH]^+$ und $[PcGe]^+$-Bruchstücke gefunden.

Das IR-Spektrum von 78 war dem von 73 ähnlich,jedoch wurde eine scharfe Bande bei 2o24 cm^{-1} für die asymmetrisch substituierte Dreifachbindung gefunden.Das Massenspektrum von 78 enthielt die Molekülfragmente $[PcSiC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}CH]^+$ und $[PcSi]^+$.Das Elektronenspektrum zeichnet sich durch eine zusätzliche Absorption bei 4oo nm aus,die bei den Oligomeren 73,76 und 8o nicht beobachtet wird. K.SONOGASHIRA et.al. [169] berichten über Elektronenspektren von Ni-,Pd-und Pt-Polybutadiinylkomplexen,die ebenfalls im Elektronenspektrum um 4oo nm absorbieren.K.SONOGASHIRA et.al. erklären diesen elektronischen Übergang bei 4oo nm mit Konjugationseffekten

innerhalb der Polybutadiinylkette über die Metallatome hinweg. Im IR-Spektrum von 8o wurden für die Dreifachbindung Banden bei 2138 bzw. 2136 cm^{-1} erhalten, jedoch keine Bande bei 3200 cm^{-1}, die bei dem Monomeren 69 e für die $\nu_{\equiv C-H}$ beobachtet wurde. Auch fehlte bei 8o der kurzlebige Molekülionenpeak bei der Massenzahl 79o; vielmehr fragmentierte 8o zu folgenden Bruchstücken: $[PcSi(C\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH)(C\equiv C)]^+$, $[PcSiC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH]^+$, $[PcSi]^+$.

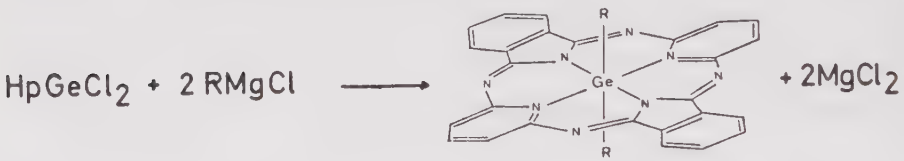
Tab. 2 Ausgewählte spektroskopische Daten von 73, 78, 8o

	IR-Spektrum $\nu_{C\equiv C}$ (cm^{-1})	Ramanspektrum $\nu_{C\equiv C}$ (cm^{-1})	Elektronen-spektrum (nm)
(73)		215o	635,673,7o7
(78)	2o24		44o,647,685,72o
(8o)	2138		641,7o7

4.4. Synthese und Charakterisierung von Bis-1-alkinylhemiporphyrazinatogermanium

Ähnlich wie die Darstellung der Produkte 7o a-c erfolgte die Umsetzung zu den trans-Bis-1-alkinylhemiporphyrazinatogermanium-Komplexen.

Ausgehend von $HpGeCl_2$ 44 wurden mittels der Alkinylgrignardverbindungen 71 a-c die Chloratome in siedendem THF über mehrere Stunden durch Alkinreste substituiert. Allerdings war es notwendig, die Reaktion mit $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$ zu katalysieren, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen [17o)171)].



44 71 81 a-c

R	
$C\equiv CH$	71a
$C\equiv CC_6H_5$	71b
$C\equiv CC(CH_3)_3$	71c

Die grünlich braunen mikrokristallinen Pulver sind stabile Verbindungen, die sich in organischen Lösungsmitteln geringfügig besser lösen als ihre Pc-Homologen 7o a-c.

Eine Differentialthermoanalyse der Verbindung 81 c ergab einen bei 300° C einsetzenden endothermen Reaktionsschritt,der von einer nachfolgenden exothermen Reaktion bei 330° C begleitet wird.Bei dem ersten Schritt wird eine Abspaltung beider Liganden vermutet,da ein HpGe ^{II} als durchaus stabiles Spezies angesehen werden kann.Bei 330° C erfolgt der Abbau des Hp-Gerüstes.

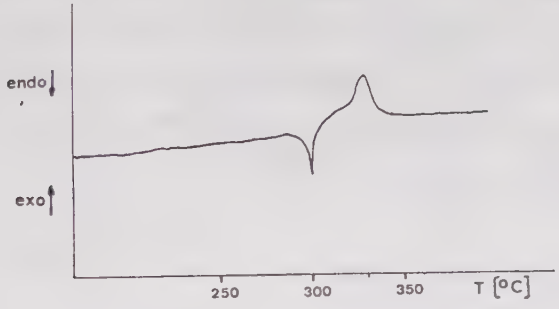


Abb. 21 DTA von $HpGe(C{\equiv}CtBu)_2$ (81c) in Helium

Durch Sublimieren von 81 c bei etwa 2 mbar und 300° C im Stickstoffstrom erhält man rautenförmige blauschwarze Einkristalle, von denen einer mit den Abmessungen o,5xo,25xo,1 mm für eine roentgenographische Untersuchung ausgewählt wurde,die zusammen mit Herrn Prof.Dr.J.STRÄHLE und Herrn Dipl.Chem.W.HILLER vom Anorganischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt wurde.

81 c kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\overline{P1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

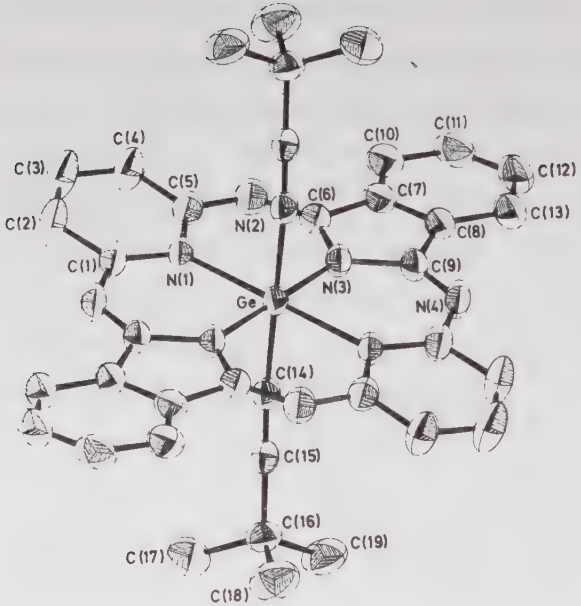


Abb. 21 Molekülstruktur von 81 c.Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 8o% [125)]

In der Struktur der Verbindung 81 c ist die oktaedrische Umgebung des Germaniums nicht ideal erfüllt.Die quadratisch planare Koordination durch den Hp-Liganden ist zu einer Raute mit unterschiedlichen langen Ge-N-Abständen verzerrt . (Ge-N(3)=195,6 pm,Ge-N(1)=217,2 pm).

Man kann annehmen,daß diese Verzerrung vom Ligandensystem erzwungen wird,da gleiche Geometrie auch bei den Hemiporphyrazinkomplexen des Germaniums und Nickels [123)124)] beobachtet wird.

Die Ge-C Abstände sind mit 194 pm kürzer als die Summe der Kovalenzradien nach PAULING [172]. Dies hängt mit der sp-Hybridisierung des Atoms C(14) zusammen, das erfahrungsgemäß zu einer Bindungsverkürzung führt. Die Dreifachbindung C(14)-C(15) ist mit 119,4 pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang wie der entsprechende Abstand im freien Acetylen (120,4 pm) [173].
Der Winkel Ge-C(14)-C(15) = 166° weicht signifikant von der erwarteten Linearität ab. Die Moleküle sind im Kristallverband derart miteinander verzahnt, daß die parallel angeordneten Hp-Liganden jeweils den t-Butylacetylenrest eines benachbarten Moleküls wegdrücken und somit aus Packungsgründen sich nicht linear einstellen können.
Im H-NMR der Verbindung 81 c beobachtet man für die Methylgruppen der t-Butylgruppe ein Singulett bei δ=0,95 ppm. Im Vergleich zum Pc-System läßt dieser Wert auf einen schwachen Ringstrom des Hp-Liganden schließen [126)127)]. Da die Löslichkeit von 81 b in $CDCl_3$ es erlaubte, ein H-NMR aufzunehmen, konnte diese Untersuchungsmethode auch auf diese Verbindung angewendet werden, ohne jedoch dadurch grundsätzliche Information zu erhalten.
Die gegenüber dem Pc-System niedrigere Symmetrie D_{2h} beim Hemiporphyrazin bewirkt ein bandenreiches IR-Spektrum, was sofort auffällt, wenn man die aufgenommenen Spektren von 81 a-c betrachtet.

Daneben werden in allen drei Fällen,wie aus Tabelle 3 ersichtlich,die $\nu_{C\equiv C}$ Schwingungen oberhalb 2ooo cm^{-1} beobachtet.
In den Elektronenspektren der Verbindungen 81 a-c beobachtete man die intensivsten Banden um 39o und 415 nm.Eine weniger intensive Bande tritt oberhalb 5oo nm auf.Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten war aufgrund der geringen Löslichkeit nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich,deshalb wird auf eine Angabe dieser Werte verzichtet.
In den Massenspektren der Verbindungen 81 a-c erhält man in allen drei Fällen Molekülionen M^+ ,die nach dem gleichen Fragmentierungsschema zerfallen,wie für 69 a-e und 7o a-c aufgezeigt,wobei jedoch bei 81 a-c in allen drei Fällen $[HpGe]^+$ als Basispeak auftritt.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften der dargestellten Hemiporpyrazinatogermanium-derivate 81 a-c

Verbindung	R	IR $\nu_{C\equiv C}$ ($\nu_{\equiv C-H}$) [cm^{-1}]	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ [ppm]	M^+ m/e (^{74}Ge)	Elektronenspektrum [nm]
81 a	-C≡C-H	2017 (3227)		562	388,412,525
81 b	-C≡CC_6H_5	2151	7,75-8,0(m,arom.)	714	392,415,585
81 c	-C≡C-tBu	2142,2171	7,4-7,8(m,arom.) 0,95(s,CH_3)	684	393,418,575

4.5. Leitfähigkeitsmessungen

Die Bestimmung der Gleichstromdunkelleitfähigkeit verschiedener Proben 73,78 und 81 erfolgte mit einer von D.WÖHRLE,G.KOSSMEHL und G.MANECKE [174] beschriebenen Apparatur.

4.5.1. Probenaufbereitung

Ca 2oo mg des jeweiligen polykristallinen Materials wurden in einem Preßwerkzeug bei 1o kbar zu runden Tabletten von 13 mm Durchmesser und o,6-1 mm Dicke gepresst.Um einen guten Kontakt zwischen den Preßlingen und den Stahlelektroden zu gewährleisten,wurden die Messungen bei Drücken zwischen 1 kbar und 3 kbar ausgeführt.
Dotierte Proben wurden durch Einwirken von gasförmigen Jod auf feinverteiltes Pulver von 73,78 und 81 in einer Jodkammer hergestellt.

4.5.2. Diskussion der Meßergebnisse

Die Berechnungen der in Tabelle 4 aufgelisteten Leitfähigkeitswerte erfolgte nach der Formel:

$$\sigma = \frac{l}{A}\,\frac{I}{U} \qquad [\mathrm{Scm}^{-1}]$$

l=Dicke des Preßlings (cm)
A=Fläche des Preßlings(cm^2)
I=gemessene Stromstärke (A)
U=angelegte Meßspannung (V)

Substanz	Meßspannung	[Scm^{-1}]	
		1kbar	3 kbar
$PcSiC{\equiv}C\}_n$ (73)	1oo V	$1,8x1o^{-11}$	$3x1o^{-11}$
$PcSiC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\}_n$ (78)	1ooV	$1,5x1o^{-11}$	$2x1o^{-11}$
$PcSiC{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}C\}_n$ (81)	1ooV	$5,ox1o^{-12}$	$1x1o^{-11}$
	3ooV	$8,8x1o^{-12}$	$1,3x1o^{-11}$
73/J_2	5V	$5,ox1o^{-6}$	
	1oV	$4,5x1o^{-6}$	
78/J_2	5V	$1,ox1o^{-6}$	
81/J_2	1oV	$3,5x1o^{-6}$	
	15V	$5,ox1o^{-6}$	

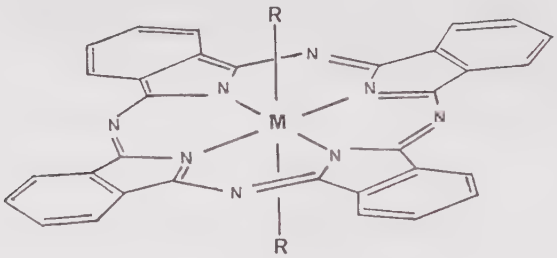
Tab.4 Gleichstromdunkelleitfähigkeiten verschiedener undotierter und mit Jod dotierter Proben

Generell sind die Leitfähigkeitswerte von Pulverpreßlingen um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die an entsprechenden Einkristallen gemessenen Werte [5)8o)]. Leitfähigkeitsmessungen an polykristallinen Materialien können allenfalls orientierenden Charakter besitzen; Ursachen für die geringen Leitfähigkeiten der dargestellten Polymere können in Verunreinigungen der Verbindungen durch Nebenprodukte, Solvensmoleküle oder in einem noch geringen Polymerisationsgrad liegen.

Die Dotierung der Substanzen 73, 78 und 81 mit Jod erbrachte eine Zunahme der Leitfähigkeit um bis zu sechs Zehnerpotenzen. Gleiche Leitfähigkeitssteigerung wurde auch an anderen Phthalocyaninsystemen durch diese Dotierungstechnik gefunden [175)].

5.ZUSAMMENFASSUNG

Um das in Abb.13 vorgeschlagene Modell eines eindimensionalen Leiters zu realisieren,wurde dieses dahingehend variiert,daß -anstelle des schwer zugänglichen TAP-Phthalocyanine mit Silicium und Germanium als Zentralatome gewählt wurden (Abb. 16).Da die Chemie hexakoordinierter Silicium-und Germaniumphthalocyaninderivate mit bisaxialen σ-Bindungen zu sp-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen weitgehend unerforscht ist,wurde zunächst ein Syntheseweg für die Monomeren 69 a-e und 7o a-c ausgearbeitet.



M = Si 69 M = Ge 70 R

a = C≡CH

b = C≡C C$_6$H$_5$

c = C≡C C(CH$_3$)$_3$

d = C≡C CH$_3$

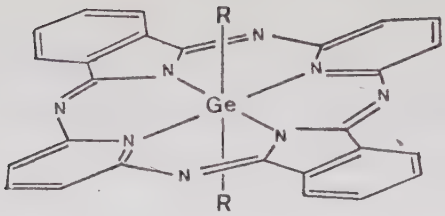
e = C≡C- -C≡CH

69 a-e und 7o a-c konnten aus den bekannten $PcSiCl_2$ (45) und $PcGeCl_2$ (46) durch Umsetzung mit dem Grignardreagenz des entsprechenden Alkins in siedendem THF in hohen Ausbeuten erhalten werden.Die tiefgrünen Produkte wurden spektroskopisch eindeutig identifiziert.Im festen Zustand besitzen sie eine unerwartet hohe thermische Stabilität,sodaß 69 c und 7o c bei 3oo° C unzersetzt sublimiert werden konnten.

Liegen die Komplexe 69 a-e und 7o a-c allerdings in Lösung vor, so werden durch Licht-und Hitzeeinwirkung die bisaxialen Liganden leicht abgespalten,teilweise wird auch das Ringsystem abgebaut.

Mit dem Hemiporphyrazin (4o) als Liganden wurde ein weiteres planares System gewählt,das jedoch nicht ganz die aromatischen Eigenschaften des Pc-Ringes besitzt.Die Monomeren 81 a-c wurden durch Umsetzung von Dichlorhemiporphyrazinatogermanium mit den entsprechenden Alkinylgrignardreagenzien 71 a-c in THF als Lösungsmittel erhalten.Die Reaktion wurde mit Bis-(triphenylphosphin)nickeldichlorid katalysiert.Auch diese Komplexe besitzen eine recht hohe thermische Stabilität.81 c konnte bei 3oo° C sublimiert werden.Die blauschwarzen Kristalle 81 c wurden roentgenographisch vermessen,die Untersuchung ergab die erwartete bis-axiale Anordnung der t-Butylacetylenreste.

Im Vergleich zu 7o a-c sind 81 a-c in Lösung lichtstabil und lassen sich umkristallisieren.So konnte z.B. eine Lösung von 81 c in Chloroform tagelang dem Tageslicht ausgesetzt werden, ohne daß sich der Komplex merklich zersetzte.



81 a-c R

a = C≡CH

b = C≡CC$_6$H$_5$

c = C≡CC(CH$_3$)$_3$

Mit den bei der Synthese gewonnenen Erfahrungen gelang die Darstellung der Polymeren 73,76,78,8o.Die Synthese von 73 und 76 erfolgte ausgehend von 45 und 54 durch stöchiometrische Umsetzung mit Bisbrommagnesiumacetylen (72).Durch Vergleich der Spektren mit denen der Monomeren konnte die Struktur sicher ermittelt werden.Auf gleiche Art und Weise wurden Butadiin 78 und p-Diethinylbenzol 8o als verbrückende Liganden in das Polymer eingeführt.

PcSiC≡C} (73), PcGeC≡C} (76), PcSiC≡C-C≡C} (78)und PcSiC≡CC$_6$H$_4$C≡C}$_n$ (8o) sind wie die Monomeren 69 und 7o in fester Form stabile Verbindungen,die in Lösung lichtempfindlich sind.Die Leitfähigkeiten der erhaltenen Polymere als Pulverpreßlinge gemessen ergaben Werte im Bereich von $1o^{-11}$ Scm^{-1}. Nach Dotierung mit Jod nahm die Leitfähigkeit in allen Fällen um etwa sechs Zehnerpotenzen zu.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1.Vorbemerkungen

Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer N_2-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher sorgfältig getrocknet und kurz bevor sie eingesetzt wurden,destilliert.
Zur Identifizierung der einzelnen Substanzen wurden folgende Geräte benutzt.

IR-Spektroskopie

Perkin Elmer Infrarot-Spectrometer 597 (25o-4ooo cm^{-1})
Philips Pye Unicam SP 1ooo (625-4ooo cm^{-1})
Aufnahmen wurden von Nujol-Filmen zwischen NaCl-Platten oder von KBr-Preßlingen angefertigt.
FIR-Spektren wurden als Polyethylenpreßlinge mit einem Fourier-Gerät der Firma Bruker IFS 114 C angefertigt (3o-6oo cm^{-1}).

Raman-Spektroskopie

Ramanspektrometer Cary 82 mit Dreifachmonochromator der Firma Varian
Erregerquelle:Specra Physics Argon Laser Modell 164
Ausgangsleistung 5oo mW
Anregungslinie 514,5 nm
Die Proben wurden als KBr-Verreibung (1o mg Substanz in 15o mg KBr)in einer rotierenden Tieftemperaturzelle aufgenommen [178]

UV/VIS-Spektroskopie

Beckmann Acta M-VII

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Einlaßsystem:direkt

Ionenquellentemperatur: 2oo° C

Elektronenenergie: 7o eV

^{1}H-NMR-Spektroskopie

Bruker WP 8o

Lösungsmittel(zugleich innerer Standard):$CDCl_3$

Gaschromatographie

Hewlett-Packard 572o A

Ofentemperatur: 8o° C

Detektortemperatur : 3oo° C

Injektortemperatur: 15o° C

Säule: 24oo mm,Stahl

Säulenfüllung: UCC-W 982 1o% auf Gaschrom Q 8o-1oo m

Elementaranalysen

Carlo Erba Elemental Analyzer 11o4 (C,H,N)

Cl:mercurimetrische Titration

Leitfähigkeitsmessung

Spannungsversorgung: Keithley 24o A

Strommessung: Keithley 16o B

6.2. Synthesen

6.2.1. Ausgangsverbindungen

6.2.1.1. Dichlorphthalocyanatosilicium (45)[136]

In einem 1l-Dreihalskolben,der mit einem KPG-Rührer und einem Kühler versehen ist,werden 36,5g(0,25 mol) 1,3-Diiminoisoindolenin (33) [136] eingewogen.Nach Hinzufügen von 415 ml Chinolin (über CaH_2 frisch destilliert) und 41,5 ml (o,36 mol) $SiCl_4$ [176] wird langsam unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt (22o° C). Nach 3o Min. Sieden wird das Ölbad entfernt und nachdem die Temperatur des Kolbeninhalts auf 18o° C abgesunken ist,wird über eine vorgeheizte Nutsche (14o° C)schnell abfiltriert.
Es wird dabei ein schnellaufendes,großporiges Filterpapier benutzt (z.B. Whatman Nr. 541 oder Machery Nagel MN 6o5).
Die purpurfarbenen glänzenden Kristalle werden nacheinander mit 5o ml Chinolin,1oo ml Benzol,1oo ml Methanol und 1oo ml Aceton gespült.Anschließend wird das Produkt über Nacht bei 1oo° C getrocknet.
Ausbeute: 31g ≙ 8o% d.Th.
Elementaranalyse : $C_{32}H_{16}N_8Cl_2Si$

	C	H	N	Cl	Si
ber.	62,85	2,64	18,32	11,59	4,59
gef.	61,97	2,66	18,25	13,o7	

6.2.1.2. Phthalocyanin PcH_2 (29) [1o4]

2o g (o,14 mol) 1,3-Diiminoisoindolenin und 1oo ml 2-Dimethylaminoethanol (Sdp. 13o° C) [177] werden 7 h unter Rückfluß erhitzt.Das Reaktionsgemisch wird heiß abgenutscht und der kristalline Rückstand mit Ethanol und Aceton gewaschen.Anschließend

wird das Produkt über Nacht bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute: 7 g ≙ 4o% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{18}N_8$

	C	H	N
ber.	74,7o	3,53	21,77
gef.	74,oo	3,13	21,16

6.2.1.3. Dichlorophthalocyaninatogermanium (46) [128]

In einem 5oo ml Zweihalskolben werden ein Gemisch aus 23 g (44 mmol) PcH_2 (29) 6 ml (53 mmol) $GeCl_4$ [176] und 3oo ml Chinolin (über CaH_2 frisch destilliert) 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.Danach wird die Reaktionsmischung heiß abgenutscht und wie für 45 beschrieben weiter behandelt.

Ausbeute: 21,6 g ≙ 74% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{16}N_8Cl_2Ge$

	C	H	N	Cl
ber.	58,59	2,46	17,o8	1o,81
gef.	59,25	2,46	17,29	9,81

6.2.1.4. Dibromophthalocyaninatogermanium (54) [127]

Ein Gemisch aus 1,53 (2,5 mmol) $PcGe(OH)_2$ (5o) [128],6 ml $(C_2H_5)_3SiBr$ [178](54 mmol) (82) und 1oo ml 1,2,4-Trimethylbenzol wurden 1 h unter Rückfluß erhitzt.Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch abgenutscht.Der Rückstand wird über Nacht im Soxhlet mit MeOH extrahiert,danach bei 1oo° C 1o h getrocknet.

Ausbeute: 1,65 g≙ 9o% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{32}H_{16}N_8Br_2Ge$

	C	H	N	Br
ber.	51,59	2,17	15,o4	21,45
gef.	52,93	2,52	15,34	16,o6

6.2.1.5. Hemiporphyrazin HpH_2 (38) [128]

Ein Gemisch aus 51 g (o,4 mol) Phthalodinitril (30) und 44 g (o,44 mol) 2,6-Diaminopyridin (39) werden in 3oo ml 1-Chlornaphthalin unter Rückfluß 19 h erhitzt.Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch abgesaugt.Der Rückstand wird über Nacht im Soxhlet mit 15o ml Chloroform extrahiert. Nach der Extraktion erhält man das wasserhaltige HpH_2xH_2O,das über Nacht bei 16o° C in das wasserfreie 38 überführt wird.
Ausbeute: 41g≙ 46,5 % d.Th.
Elementaranalyse: $C_{26}H_{16}N_8$

	C	H	N
ber.	7o,9o	3,66	25,44
gef.	7o,84	3,65	25,21

6.2.1.6. Dichlorohemiporphyrazinatogermanium (44) [128]

In einem 1l-Dreihalskolben,der mit einer Destillationsbrücke und einem KPG-Rührer versehen ist,werden 3o g (68 mmol) HpH_2 (38) in 45o ml Chinolin zum Sieden erhitzt.Nachdem etwa 5o ml Chinolin abdestilliert wurden (eventuell vorhandenes H_2O destilliert in den Vorlauf),läßt man das Reaktionsgemisch leicht abkühlen (18o° C)und fügt 9 ml (79 mmol) $GeCl_4$ in 3o ml Chinolin hinzu.Die Destillationsbrücke wird durch einen Kühler ersetzt und anschließend wird 15 Min. unter Rückfluß erhitzt.Das siedend

heiße Reaktionsgemisch wird abgenutscht (Filterpapier:Machery Nagel Mn 6o5).Nach einer weiteren halben Stunde Abkühlzeit kristallisiert im Filtrat weiteres Produkt aus,das ebenfalls abgenutscht und mit dem ersten Rückstand vereinigt wird.Das Gesamtprodukt wird am Soxhlet über Nacht mit Methanol extrahiert und anschließend bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute: 24 g≙ 6o,5% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{14}N_8Cl_2Ge$

	C	H	N	Cl
ber.	53,28	2,42	19,25	12,18
gef.	53,86	2,41	19,4	11,61

6.2.1.7. Methylmagnesiumchlorid (83) in THF

36,5 g (1,5 mol) Magnesium werden in einem 1 Liter-Dreihalskolben mit Rührwerk,Rückflußkühler,Gaszuführungsrohr und Tropftrichter mit 15o ml THF überschichtet.Man leitet unter Rühren bei Raumtemperatur Methylchlorid in die Suspension.Wenn die heftige Startreaktion nachgelassen hat,wird mit THF auf 4oo ml aufgefüllt und die Reaktionstemperatur durch Kühlung und Regulierung des Gasstroms auf ca 5o° C gehalten.Zur vollständigen Umsetzung des Mg sind etwa 1,5 h erforderlich.Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit THF auf 75o ml aufgefüllt.Die so erhaltene 2-molare Vorratslösung ist über Argon im Kühlschrank mehrere Monate haltbar.

6.2.2. Umsetzungen

6.2.2.1. Trans-bis(1-ethinyl)phthalocyaninatosilicium (69 a)

In einem 1oo ml Dreihalskolben,mit aufgesetztem Kühler werden zu 5o ml abs. THF 5 ml einer 2 molaren (1o mmol) CH_3MgCl/THF-lösung (83) hinzugefügt.Bei Raumtemperatur läßt man während einer Stunde gereinigtes Acetylengas durchperlen,worauf sich die Lösung braun färbt.Nach einer weiteren Stunde wird die Gaszufuhr unterbrochen,1,26 g (2 mmol) $PcSiCl_2$ (44) hinzugefügt und 18 h unter Rückfluß erhitzt.Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlte, wurde es mit 5o ml 2N HCl versetzt und abgenutscht.Der Rückstand wird sorgfältig mit Wasser,Methanol und Petrolether gewaschen und bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute : 1,1 g ≙ 9o,6 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{36}H_{18}N_8Si$

	C	H	N
ber.	73,2o	3,o7	18,97
gef.	72,83	3,28	18,49

6.2.2.2. Trans-bis(1-ethinyl)phthalocyaninatogermanium (7o a)

7o a wurde analog nach dem oben beschriebenen Verfahren synthetisiert.

Ansatz: 5 ml 2 molare (1o mmol) CH_3MgCl-Lösung
1,31 g (2mmol) $PcGeCl_2$ (46)

Ausbeute: 1,14 g ≙ 9o% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{36}H_{18}N_8Ge$

	C	H	N
ber.	68,o7	2,86	17,64
gef.	68,56	3,16	17,64

6.2.2.3. Trans-bis(1-Phenylethinyl)phthalocyaninatosilicium (69 b)

Zu 5 ml (1o mmol) CH_3MgCl-Lösung in 5o ml THF werden 1,53 g (15 mmol) Phenylacetylen zugegeben,anschließend wird die Lösung 15 Min. unter Rückfluß erhitzt.Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 1,22 g (2 mmol) $PcSiCl_2$ (45) zugefügt und 18 h unter Rückfluß erhitzt.Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch mit 5 ml 2N HCl versetzt und sofort abgenutscht.Der verbleibende Rückstand wird zunächst gründlich mit Wasser,dann mit Methanol gewaschen und bei 1oo° C über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 1,23g ≙83% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{48}H_{26}N_8Si$

	C	H	N
ber.	77,61	3,53	15,o8
gef.	77,2o	3,62	14,74

6.2.2.4. Trans-bis(1-phenylethinyl)phthalocyaninatogermanium (7o b)

7o b wurde nach dem für 69 b beschriebenen Verfahren synthetisiert.

Ansatz: 5 ml (1o mmol) CH_3MgCl-Lösung

1,31 g (2 mmol) $PcGeCl_2$ (46)

Ausbeute: 1,42 g ≙ 9o% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{48}H_{26}N_8Ge$

	C	H	N
ber.	73,22	3,33	14,23
gef.	73,59	3,54	14,o9

6.2.2.5. Trans-bis[1-(3,3-dimethylbutinyl)]phthalocyaninato-silicium (69 c)

Zu 5 ml (1o mmol) CH_3MgCl-Lösung in 5o ml THF werden 5 ml (4o mmol) 3,3-Dimethylbutin zupipettiert und 1,5 h unter Rückfluß erhitzt.Nach Abkühlen der Lösung werden 1,3o7 g (2,14 mmol) $PcSiCl_2$ (45) hinzugefügt und anschließend wird 2o h unter Rückfluß erhitzt.Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das Lösungsmittel bis auf wenige ml eingeengt,mit 5 ml 2N HCl versetzt und abgenutscht.Der Rückstand wird gründlich mit Wasser und wenig Methanol nachgewaschen.Das Produkt bringt man daraufhin in einen Soxhletextraktor und extrahiert es mit THF unter Lichtausschluß (Dunkelraum).Durch Einengen des Lösungsmittels erhält man grünschwarzes Pulver.Zur weiteren Reinigung des Produktes wird das Pulver im Stickstoffstrom bei 3oo° C und 2 mbar sublimiert.

Ausbeute nach Extr. :1,368 g = 91 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{44}H_{34}N_8Si$

	C	H	N
ber.	75,19	4,89	15,94
gef.	75,72	4,98	16,32

6.2.2.6. Trans-bis[1-(3,3-dimethylbutinyl)]phthalocyaninato-germanium (7o c)

7o c wurde nach dem für 69 c beschriebenen Verfahren synthetisiert.

Ansatz: 5 ml (1o mmol) CH_3MgCl-Lösung
5 ml (4o mmol) $HC{\equiv}CC(CH_3)_3$
1 g (1,5 mmol) $PcGeCl_2$ (46)

Ausbeute: 0,99 g ≙ 87 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{44}H_{34}N_8Ge$

	C	H	N
ber.	7o,71	4,58	15,oo
gef.	7o,98	4,55	14,94

6.2.2.7. Trans-bis(1-propinyl)phthalocyaninatosilicium (69 d)

In einem 1oo ml Dreihalskolben mit Kühler und Gaseinleitungsrohr werden 3o ml THF und 7 ml (14 mmol) CH_3MgCl-Lösung vorgelegt und während einer Stunde gereinigtes Propin (Sdp - 23° C) eingeleitet.Der Rückflußkühler wird ständig mit Methanol beschickt,das mit Hilfe eines Kryostaten auf - 8o° C gekühlt wurde.Daraufhin wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und um sicherzustellen,daß die Umgrignardierung vollständig verlaufen ist,wird 3 h zum Sieden erhitzt.Nach Abkühlen werden 2 g (3,3 mmol) $PcSiCl_2$ (45) zugefügt und 16 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit 5 ml 2N HCl versetzt und abfiltriert.Der Rückstand wird gründlich mit H_2O nachgewaschen und danach im Soxhlet-Extraktor über Nacht mit MeOH extrahiert.Das so erhaltene grüne Pulver wird bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute: 1,827 g ≙ 9o% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{38}H_{22}N_8Si$

	C	H	N
ber.	73,77	3,58	18,11
gef.	72,o7	3,67	17,7o

6.2.2.8. Trans-bis 1-(p-diethinylbenzol) phthalocyaninato-silicium (69 e)

Die Darstellung von 69 e erfolgte auf dem für 69 b beschriebenen Weg.

Ansatz: 5,7 ml (11,4 mmol) CH_3MgCl-Lösung
1,26 g (1o mmol) $HC{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}CH$ [179]
1,5 g (2,45 mmol) $PcSiCl_2$ (45)

Ausbeute: 1,7 g ≙ 88% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{52}H_{26}N_8Si$

ber.	78,97	3,31	14,17
gef.	78,57	3,51	13,85

6.2.3.1. Poly-trans(ethinyl)phthalocyaninatosilicium (73)

2,43 g (o,1 mol) Mg-Späne werden in einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr,Kühler und Tropftrichter mit Ether bedeckt. 1o,9 g (o,1 mol) Ethylbromid werden in 5o ml Ether gelöst und so zugetropft,daß die Reaktion leicht siedet.Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Lösung unter Rückfluß erhitzt,bis sich alles Mg gelöst hat.Durch 15 stdg. Einleiten von gereinigtem Acetylen erhält man das ölig ausfallende Bisbrommagnesiumacetylen (72) .Nach dem Dekantieren des Überstehenden Ethers,liefert die Zugabe von 1oo ml Dichlormethan eine klare Lösung.In 1o ml der Lösung wird der Gehalt an 72 titrimetrisch bestimmt.2 mmol 72 werden dann zu 1,22 g (2 mmol) $PcSiCl_2$ (45) in 5o ml THF hinzupipettiert und 1o h zum Sieden

erhitzt.Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird mit 5 ml wäßriger konzentrierter NH_4Cl-Lösung versetzt und abgenutscht. Das so erhaltene dunkelgrüne mikrokristalline Pulver wird im Soxhlet über Nacht mit Methanol extrahiert und anschließend bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute: o,85 g ≙ 92% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{34}H_{16}N_8Si$

	C	H	N	Cl
ber.	72,32	2,82	19,85	
gef.	68,94	2,88	18,32	1,61

6.2.3.2. Poly-trans(ethinyl)phthalocyaninatogermanium (76)

Die Darstellung und Aufarbeitung von 76 erfolgt auf dem für 73 beschriebenen Weg.

Ansatz: 1 mmol $BrMgC{\equiv}CMgBr$ (72)

o,744(1 mmol) $PcGeBr_2$ (54)

Ausbeute: o,58 g ≙ 95 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{34}H_{16}N_8Ge$

	C	H	N	Br
ber.	67,o4	2,65	18,4o	
gef.	65,23	2,53	17,81	2,35

6.2.3.3. Poly-trans(butadiinyl)phthalocyaninatosilicium (78)

Aus 9,72 mg (4 mmol) Mg-Späne wird eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid (74) in Ether hergestellt.Unter Rühren und Eiskühlung wird mit 6 mmol Butadiin [151] versetzt.Nach kurzer Zeit fällt die Bis-grignardverbindung 77 die in Ether nahezu unlöslich ist,aus.Danach wird der Ether durch 3o ml THF ersetzt und zu dieser Lösung werden 1,22 g (2 mmol)

$PcSiCl_2$ (45) hinzugefügt und 1o h zum Sieden erhitzt.Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt wie für 73 beschrieben.

Ausbeute: 1,o9 g ≙ 93% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{36}H_{16}N_8Si$

	C	H	N	Cl
ber.	73,45	2,74	19,o3	
gef.	69,7o	3,oo	18,53	1,55

6.2.3.4. Poly-trans[p-(diethinylbenzol)] phthalocyaninatosilicium (8o)

Zu 1o mmol Ethylmagnesiumbromid (74) werden o,63 g (5 mmol) p-Diethinylbenzol [179] hinzugefügt.Nach vollständiger Umsetzung wird mit THF auf 5o ml verdünnt und 3,o6 g (5 mmol) $PcSiCl_2$ (45) hinzugegeben.Es wird 1o h unter Rückfluß erhitzt und wie für 73 beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 3,16 g ≙ 95 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{42}H_{2o}N_8Si$

	C	H	N	Cl
ber.	75,89	3,o3	16,86	
gef.	75,13	3,24	15,8o	o,93

6.2.4.1. Trans -bis(1-ethinyl)hemiporphyrazinatogermanium (81 a)

Die Darstellung von 81 a erfolgte wie für 69 a beschrieben.

6 mmol 71 a in 3o ml THF werden mit 0,58 (1 mmol) $HpGeCl_2$ (44) und 1o mg (o,o15 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$ versetzt und 18 h unter Rückfluß erhitzt.Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 5 ml gesättigter wäßriger NH_4Cl-Lösung versetzt,abgenutscht und der Rückstand mit Wasser gründlich gewaschen.Das erhaltene Pulver wird über Nacht im Soxhlet mit Methanol extrahiert und

danach bei 1oo° C getrocknet.

Ausbeute: o,53o g ≙ 94,6 % d.Th.

Elementaranalyse: $C_{3o}H_{16}N_8Ge$

	C	H	N	Cl
ber.	64,22	2,87	19,97	
gef.	62,42	2,7o	19,31	2,14

6.2.4.2. Trans-bis(1-Phenylethinyl)hemiporphyrazinatogermanium(81 b)

Die Darstellung von 81 b erfolgt nach dem für 69 b beschriebenen Weg,die Reaktion wird mit $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$ katalysiert.

Ansatz: 1o mmol CH_3MgCl-Lösung
15 mmol Phenylacetylen
o,89o g (1,53 mmol) $HpGeCl_2$ (44)
1o,9 mg (o,o167 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$

Ausbeute: o,97 g ≙ 89% d.Th.

Elementaranalyse: $C_{42}H_{26}N_8$

	C	H	N
ber.	7o,92	3,39	15,71
gef.	68,25	3,29	16,o5

6.2.4.3. Trans-bis[1-(3,3-dimethylbutinyl) hemiporphyrazinato-germanium(81 c)

Die Darstellung von 81 c erfolgt wie für 69 c beschrieben,die Reaktion wird jedoch mit $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$ katalysiert.

Ansatz: 16 mmol CH_3MgCl-Lösung
1,314 g (16 mmol) t-Butylacetylen
1,164 g (2 mmol) $HpGeCl_2$ (44)
2o,1 mg (o,o3 mmol) $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$

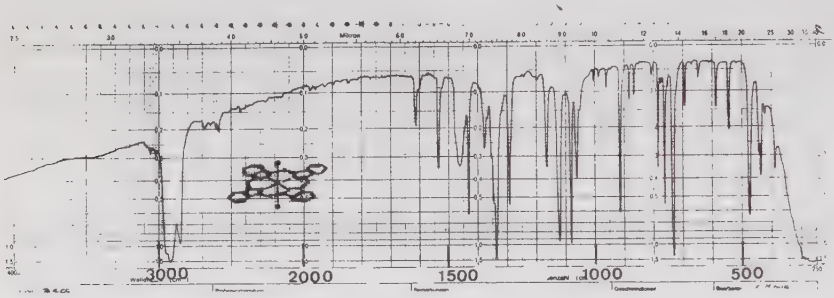
Ausbeute nach der Sublimation: o,72 g ≙ 62,2%d.Th.

Elementaranalyse: $C_{38}H_{32}N_8Ge$

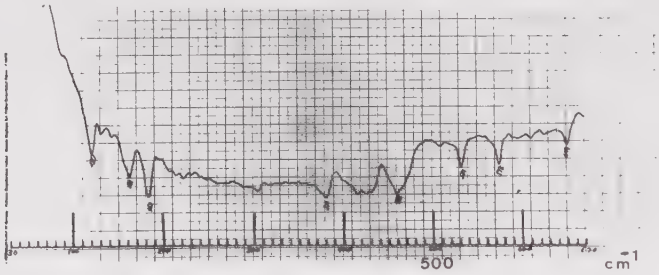
	C	H	N
ber.	67,79	4,79	16,64
gef.	68,88	5,o4	17,25

6.3.Spektren

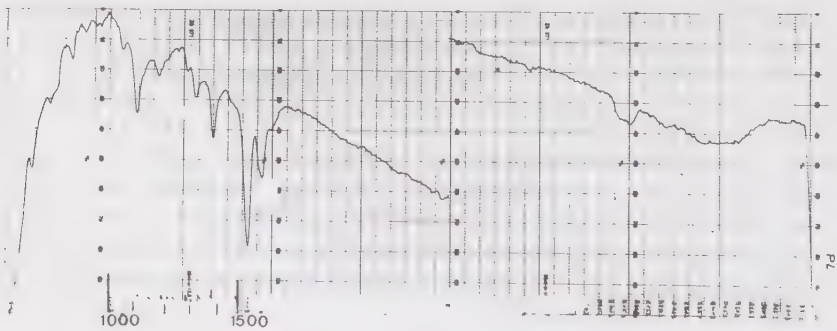
IR-Spektren in KBr oder Nujol,FIR-Spektren in Polyethylen



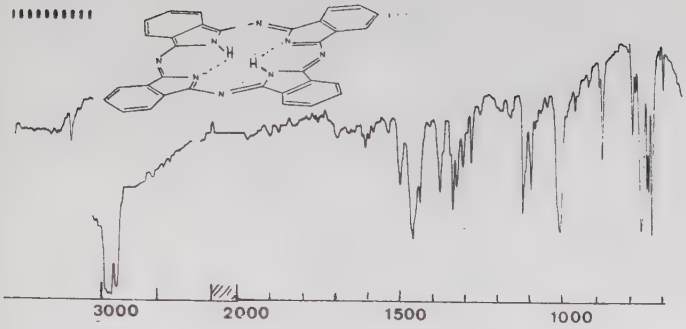
IR-Spektrum von $PcSiCl_2$ (45) (Nujol)



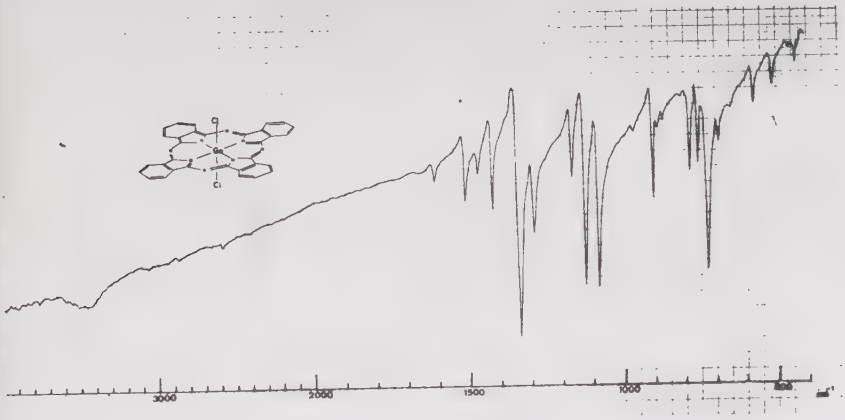
FIR-Spektrum von $PcSiCl_2$ (45)



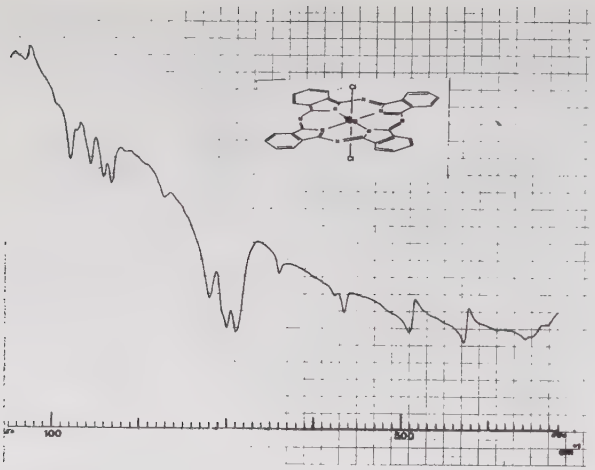
Ramanspektrum von $PcSiCl_2$ (45)



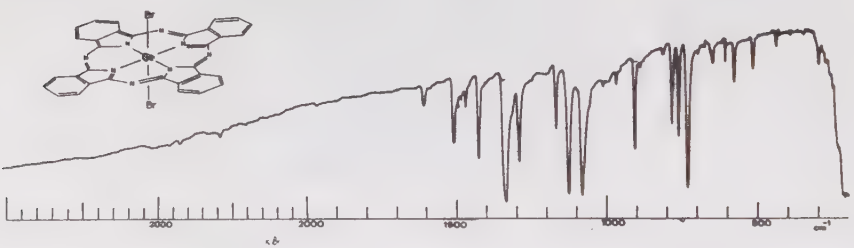
IR-Spektrum von PcH_2 (29) (Nujol)



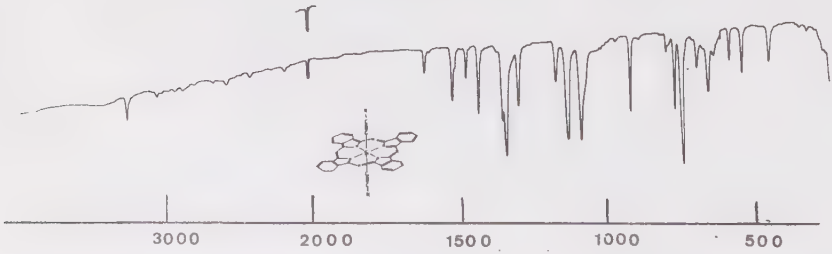
IR-Spektrum von $PcGeCl_2$ (46) (KBr)



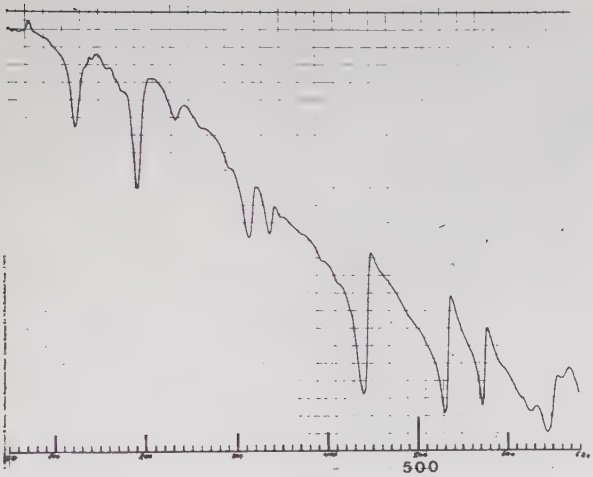
FIR-Spektrum von $PcGeCl_2$ (46) ν_{Ge-Cl} 312 cm^{-1}



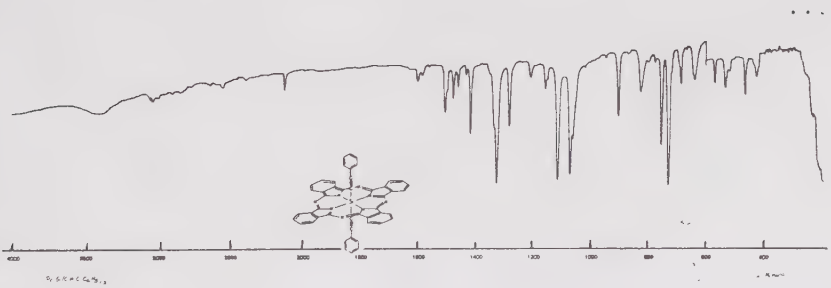
IR-Spektrum von $PcGeBr_2$ (54) (KBr)



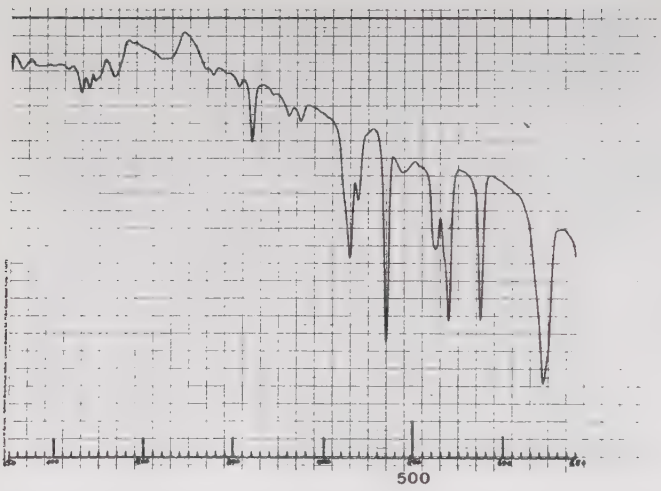
IR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CH)_2$ (69a) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2017 cm^{-1}
$\nu_{\equiv C-H}$ 3262 cm^{-1}



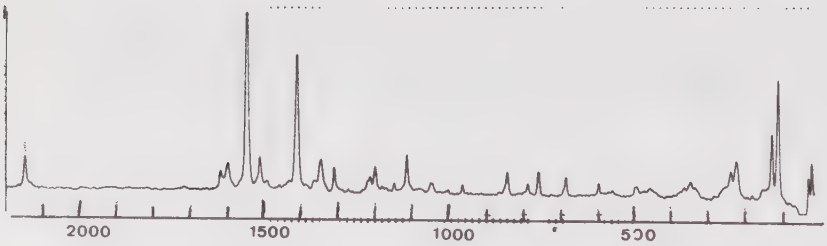
FIR -Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CH)_2$ (69a)



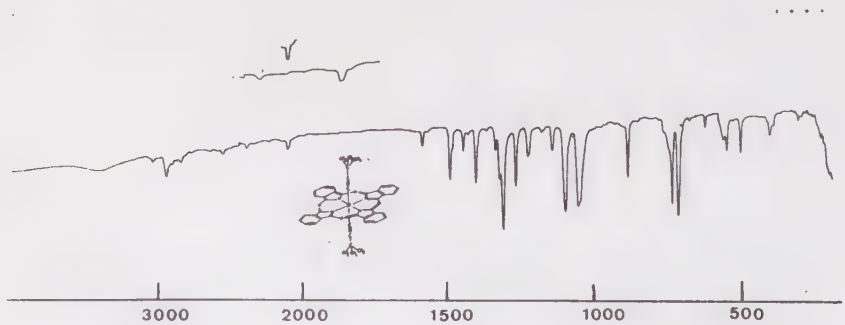
IR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (69b) $\nu_{C\equiv C}$ 2148 cm^{-1}



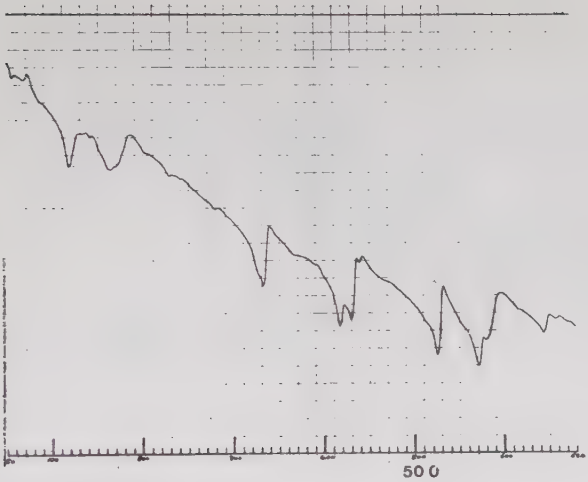
FIR von $PcSi(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (69b)



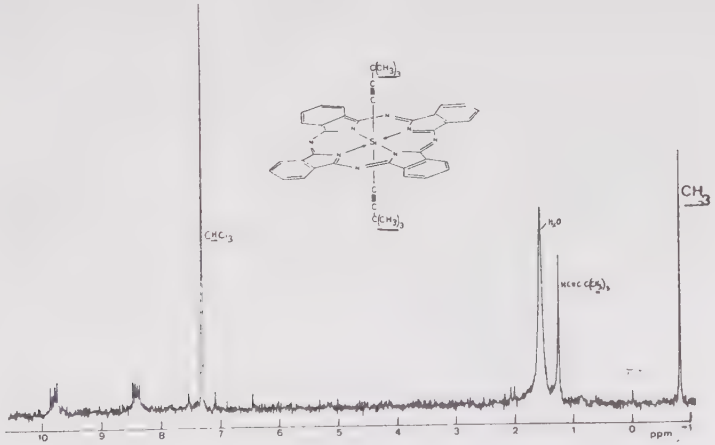
Ramanspektrum von $PcSi(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (69b) $\nu_{C\equiv C}$ 2152 cm^{-1} [178]



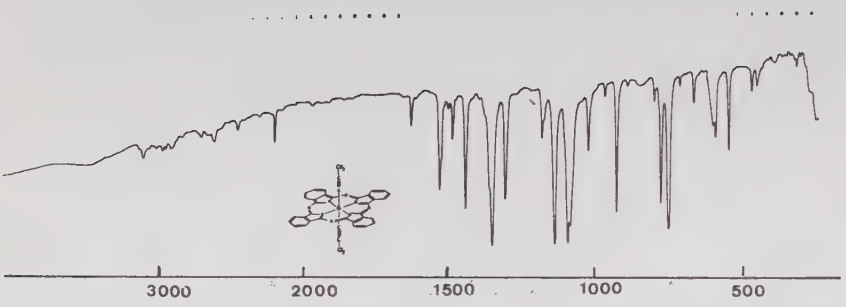
IR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CtBu)_2$ (69c) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2132,2140 cm^{-1}



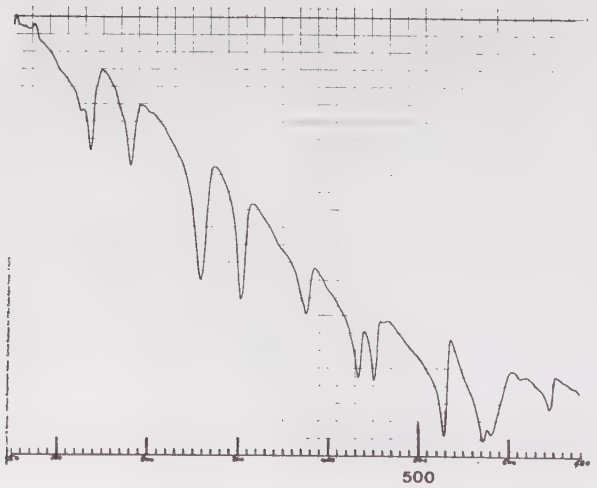
FIR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CtBu)_2$ (69 c)



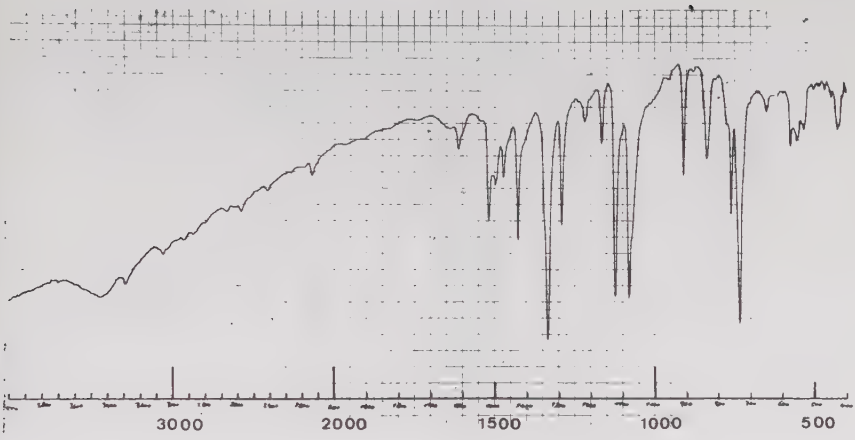
^{1}H-NMR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CtBu)_2$ (69c) δ CH_3 -0,82 ppm



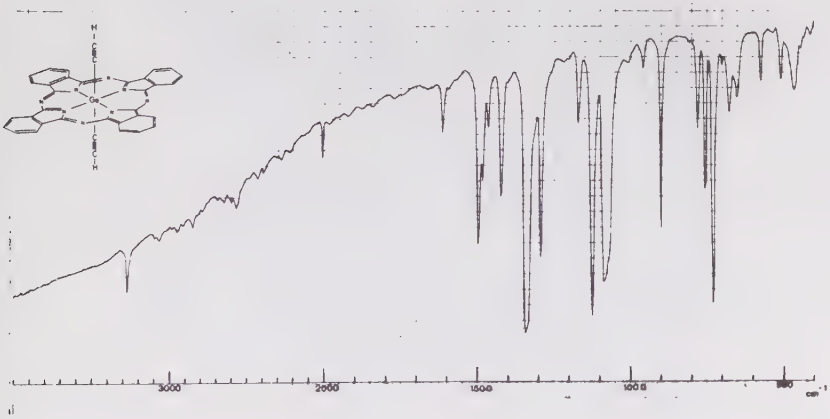
IR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CCH_3)_2$ (69d) (KBr) $\nu_{C{\equiv}C}$ 2164 cm^{-1}



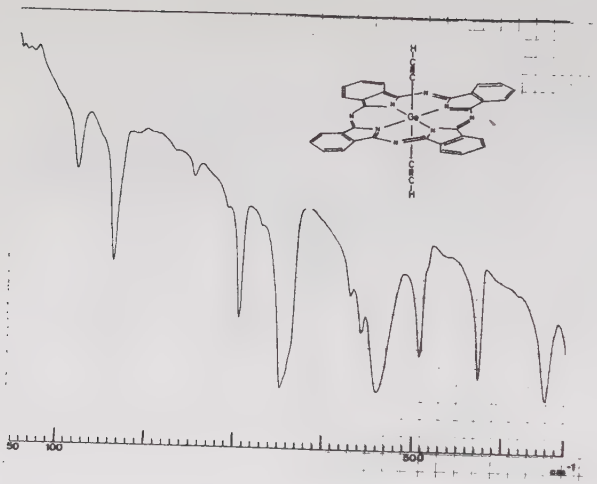
FIR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CCH_3)_2$ (69d)



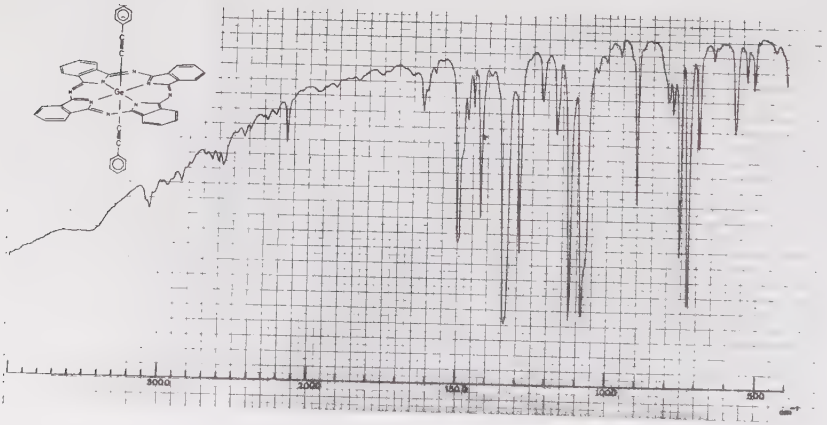
IR-Spektrum von $PcSi(C{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}CH)_2$ (69e) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2136,2144
$\nu_{\equiv C-H}$ 3200 cm^{-1}



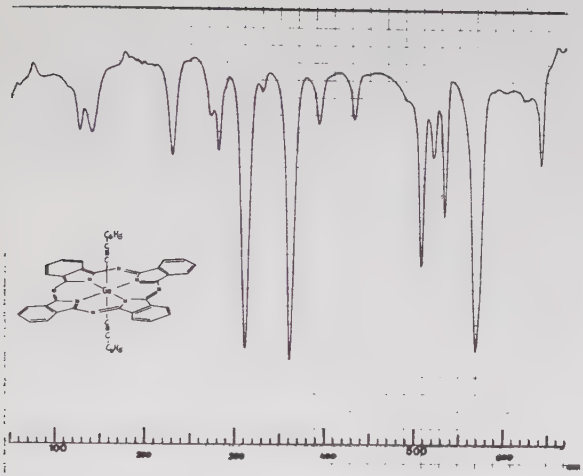
IR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CH)_2$ (70a) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2013 cm^{-1}
$\nu_{\equiv C-H}$ 3273 cm^{-1}



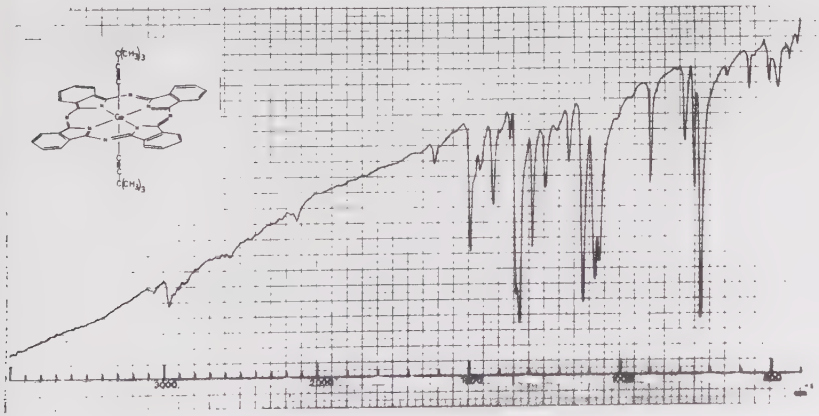
FIR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CH)_2$ (7oa)



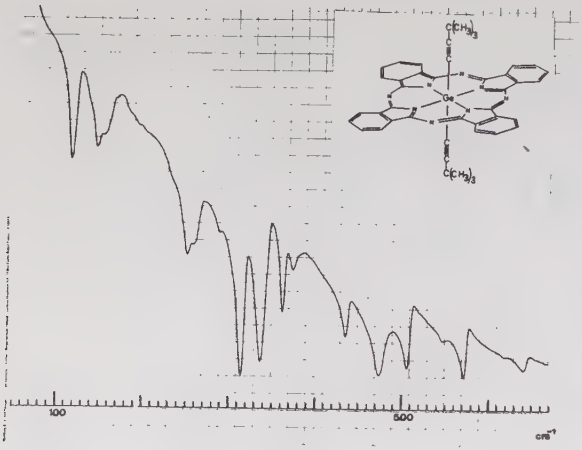
IR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (7ob) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2145 cm^{-1}



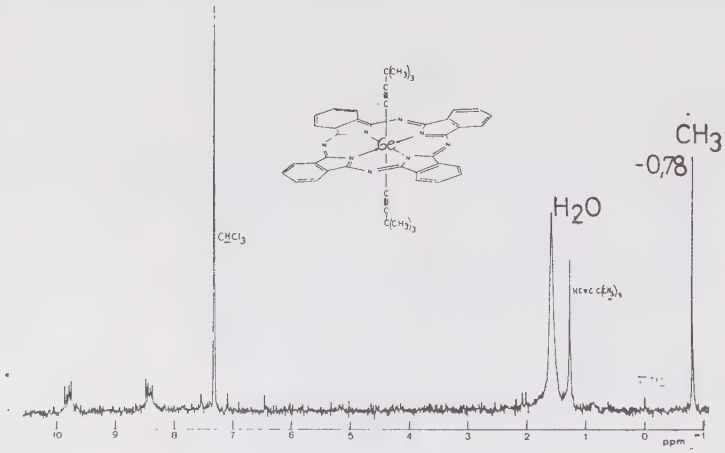
FIR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (7ob)



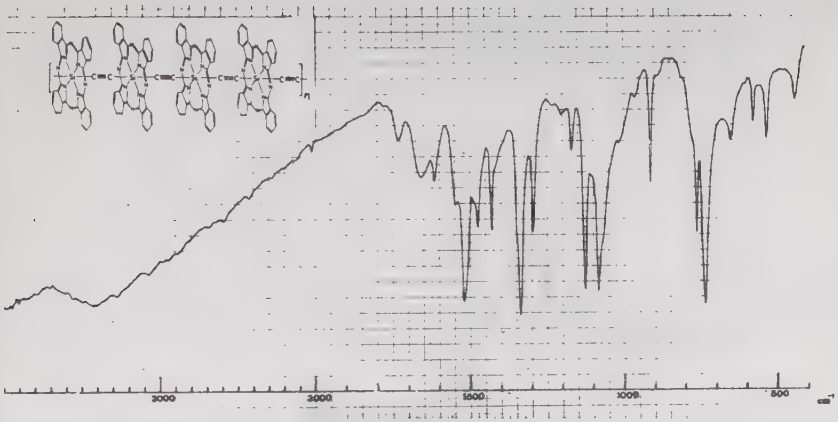
IR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CtBu)_2$ (7oc) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2128,2137 cm^{-1}



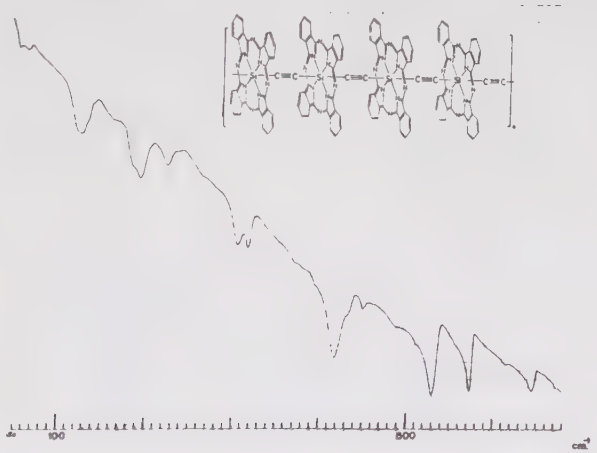
FIR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CtBu)_2$ (7oc)



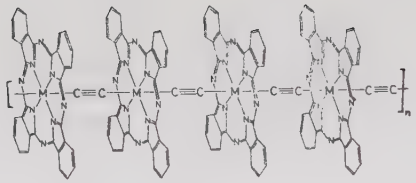
H-NMR-Spektrum von $PcGe(C{\equiv}CtBu)_2$ (7o)

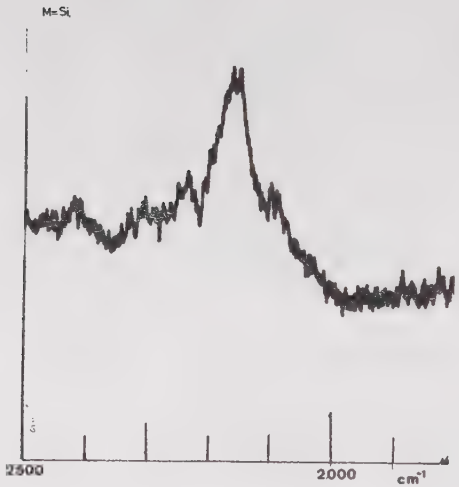


IR-Spektrum von $(PcSiC{\equiv}C)_n$ (73) (KBr)

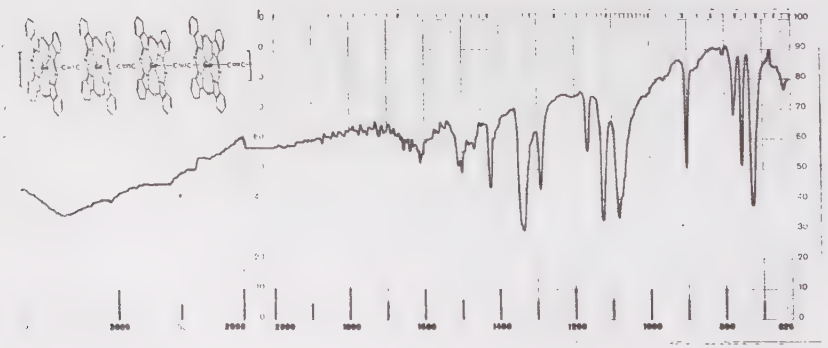


FIR-Spektrum von $(PcSiC{\equiv}C)_n$ (73)

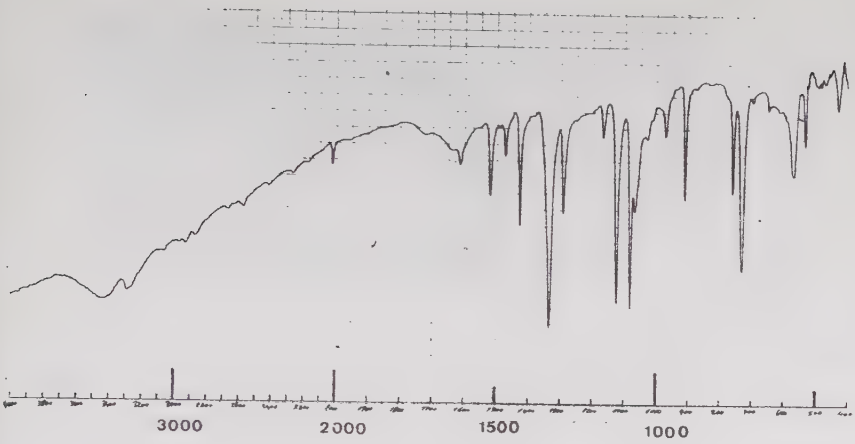




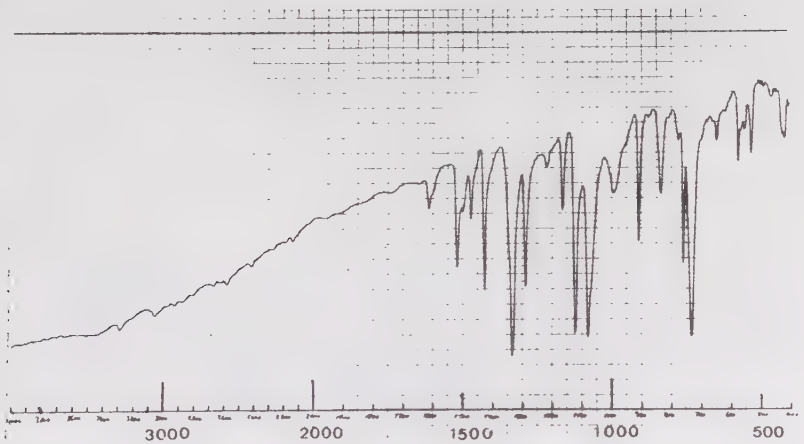
Ramanspektrum von $(PcSiC{\equiv}C)_n$ (73) Bande bei 2150 cm^{-1} für $\nu_{sC\equiv C}$ [178]



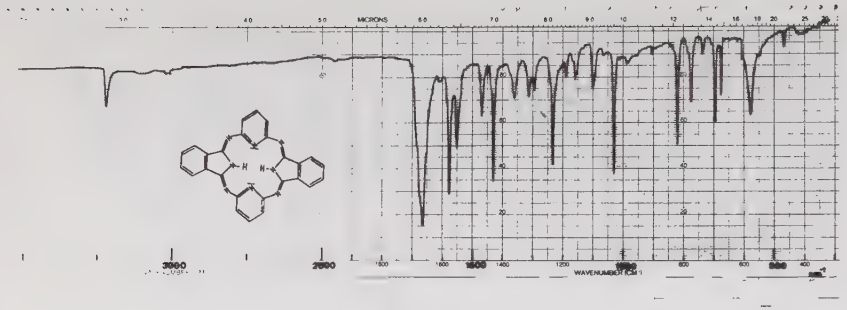
IR-Spektrum von $(PcGeC{\equiv}C)_n$ (76) (KBr)



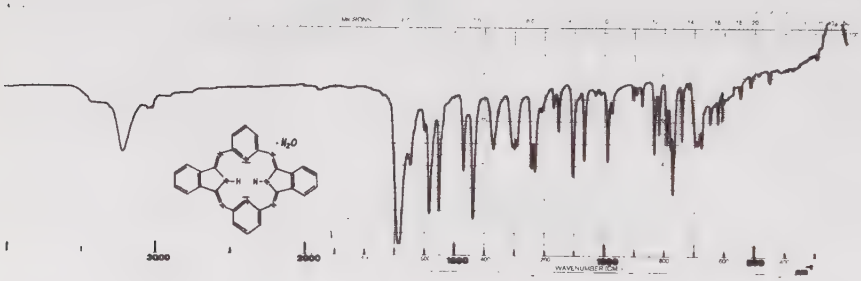
IR-Spektrum von $(PcSi{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C)_n$ (78) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2o24 cm^{-1}



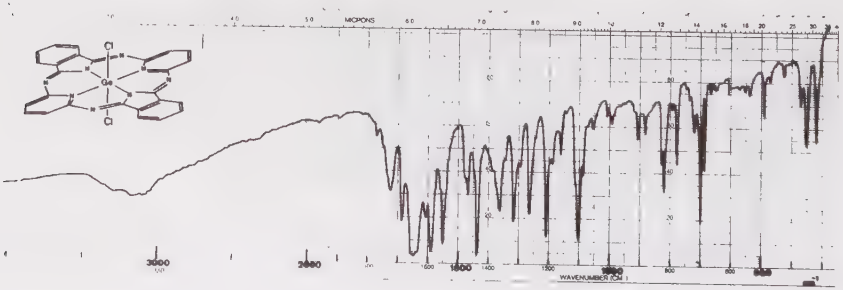
IR-Spektrum von $(PcSi{\equiv}C\text{-}C_6H_4C{\equiv}C)_n$ (8o) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2138 cm^{-1}



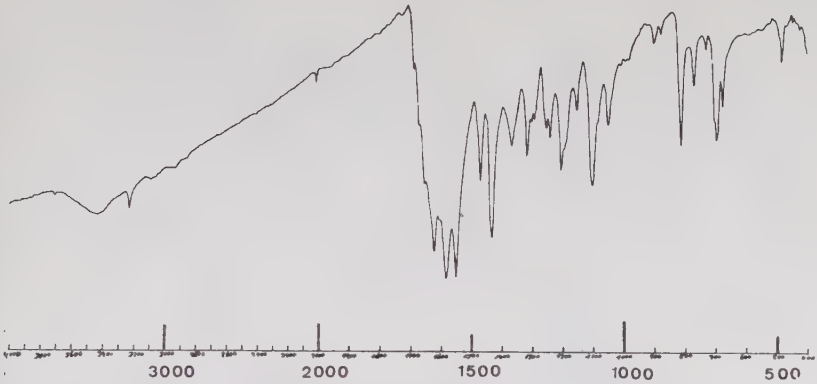
IR-Spektrum von HpH_2 (38) (KBr)



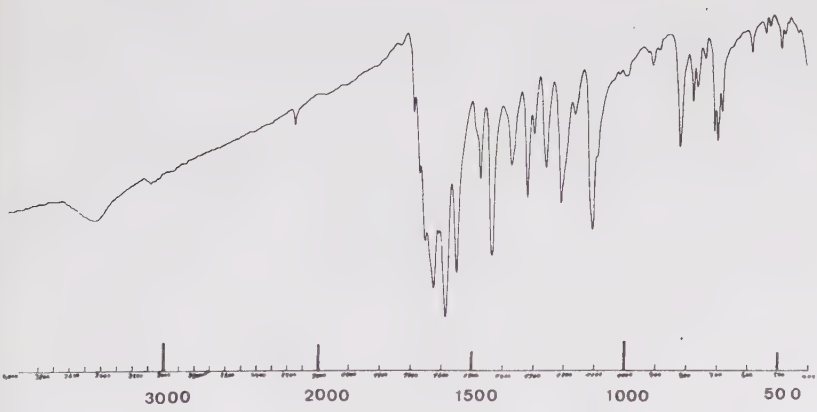
IR-Spektrum von $HpH_2 x H_2O$ (38) (KBr)



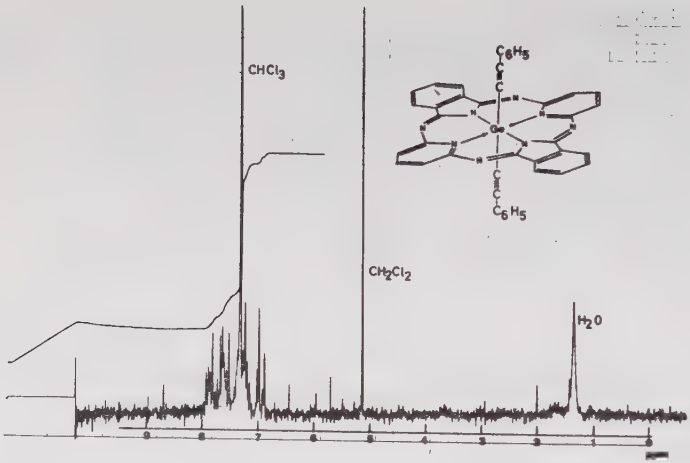
IR-Spektrum von $HpGeCl_2$ (44) (KBr)



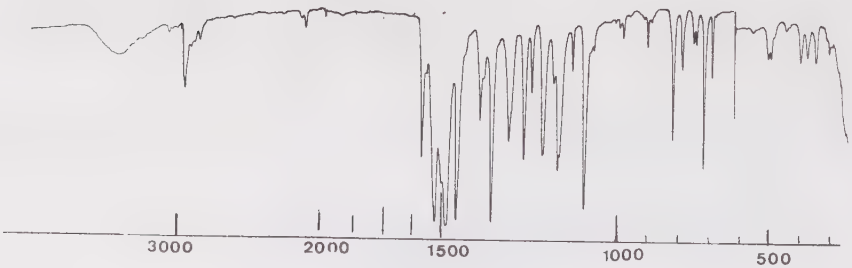
IR-Spektrum von $HpGe(C{\equiv}CH)_2$ (81a) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2o17 $\nu_{\equiv C-H}$ 3227 cm^{-1}



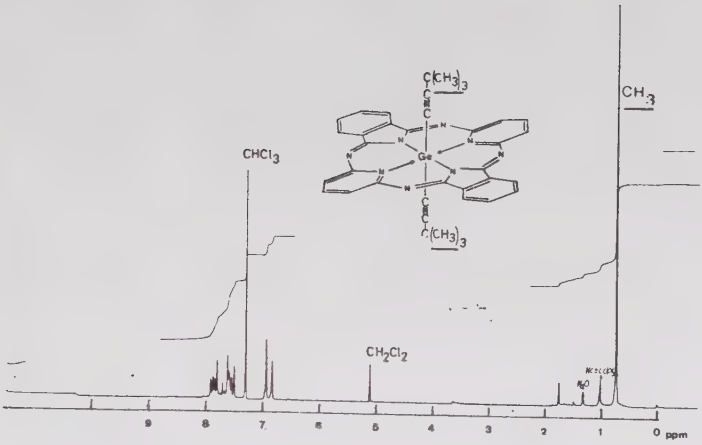
IR-Spektrum von $HpGe(C{\equiv}CC_6H_5)_2$ (81b) (KBr)
$\nu_{C\equiv C}$ 2151 cm^{-1}



^{1}H-NMR-Spektrum von HpGe(C≡CC$_6$H$_5$)$_2$ (81b) 7,75-8,0 ppm (arom.)



IR-Spektrum von HpGe(C≡CtBu)$_2$ (81c) (KBr) $\nu_{C\equiv C}$ 2142,2171 cm^{-1}



^{1}H-NMR-Spektrum von HpGe(C≡CtBu)$_2$ (81c)δCH_3 0,95 ppm

7. LITERATUR

1)E.B.Yagubskii und M.L.Khidekel,Russ.Chem.Rev.41,1o11 (1972).

2)E.P.Goodings,Chem.Soc.Rev.5,95(1976).

3)E.P.Goodings,Endeauour 34,123(1975).

4)J.S.Miller und A.J.Epstein,Prog.Inorg.Chem.2o,1(1976).

5)J.H.Perlstein,Angew.Chem.89,534(1977).

6)Z.G.Soos,J.Chem.Educ.55,546(1978).

7)A.D.Yoff e Chem.Soc.Rev. 5,51(1976).

8)A.F.Garito,A.J.Heeger Acc.Chem.Res.7,232(1974).

9)J.B.Torrance,Acc.Chem.Res.12,79(1979).

1o)J.Mort,Science 2o8,819(198o).

11)W.A.Little Hrsg."Proceed.Internat.Conf.organ.Supercond." Honolulu,Hawaii 1969,J.Polym.Science PartC(29)(197o).

12)H.G.Schuster Hrsg."Proceed. of the German Phys.Soc.Conf. on One-Dimensional Conductors"Univ.Saarbrücken Juli 1974 Springer Verl.Berlin.

13)H.J.Keller Hrsg."Low Dimensional Cooperative Phenomena and the Possibility of a High Temperatur Superconductor Nato Adv.Study Inst. 7 A Plenum Press New York 1975.

14)H.J.Keller Hrsg."Chemistry and Physics of One Dimensional Metals"Nato Adv.Study 25 B Plenum Press New York .

15)J.S.Miller,A.J.Epstein Hrsg. Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials,Ann.New York Acad.Sc. Vol.313 N.Y.Academy of Science New York 1978.

16)W.E.Hatfield Hrsg. Molecular Metals Plenum Press New York 1979.

17)L.Alcacer Hrsg. The Physics and Chemistry of Low Dimensional solids Nato ASI symp.Tomar Portugal 1979,D.Reidel Publ. Dordrecht Niederl.198o.

18)A.J.Berlinsky,Rep.Prog.Phys. 42,1243(1979).

19)J.Bardeen,Solid State Comm.13,357(1973).

2o)V.L.Ginzburg,Sov.Phys.Usp.13,335(197o).

21)T.M.Rice,Phys.Rev.A 14o,1889(1965).

22)I.F.Shegolev,Phys.stat.sol.A 12,1o(1972).

23)R.E.Peierls,Quantum Theorie of Solids Clarendon Press Oxford 1955 S.1o8.

24)A.J.Epstein,J.S.Miller,Scientific America 1o,52(1979).

25)A.J.Epstein,J.S.Miller,Spektrum der Wissensch.12,63(1979).

26)W.J.Moore,D.O,Hummel Physikalische Chemie,Walter de Gruyter 1973 4.Aufl.

27)Ch.Kittel,Einführung in die Festkörperphysik,5.Aufl. R.Oldenbourg Verl.München 198o.

28)L.R.Melby,R.J.Harder,W.R.Hertler,W.Mahler,R.E.Benson und W.E.Mochel,J.Am.Chem.Soc.84,3374(1962).

29)K.Krogmann,H.D.Hansen,Z.Anorg.Allg.Chem.358,67(1968).

3o)A.G.Mc Diarmid,A.J.Heeger,Synth.Met. 1,1o1 (1979/8o).

31)T.C.Clarke,G.B.Street,Synth.Met.1,119(1979/8o).

32)W.A.Little,Phys.Rev.(A) 134,1416(1964).

33)L.B.Coleman,M.J.Cohen,D.J.Sandman,F.G.Yamagishi,A.F.Garito und A.J.Heeger,Solid State Comm.12,1125(1973).

34)G.A.Thomas,D.E.Schaffer,F.Wudl,P.M.Horn,D.Rimai,J.W.Cook, D.A.Glocker,M.J.Skove,C.W.Chu,R.P.Graff,J.L.Gilson,R.C. Wheland,L.R.Melby,M.B.Salamon,R.A.Craven,G.de Pasqualli, A.N.Bloch,D.D.Couan,V.V.Walatka,R.E.Pyle,R.Gemmer,T.O.Poehler, G.R.Johnson,M.G.Miles,J.D.Wilson,J.P.Ferraris,T.E.Finnegan, R.J.Warmuck,V.F.Raaen,D.Jerome,Phys.Rev.B 13,57o5(1976).

35)T.J.Kistenmacher,T.E.Phillips,D.O.Cowan,Acta Cryst. B 3o, 763(1974).

36)L.B.Coleman,J.A.Cohen,A.F.Garito und A.J.Heeger,Phys.Rev. B 7,2122(1973).

37)M.J.Cohen,L.B.Coleman,A.F.Garito,A.J.Heeger,Phys.Rev.B 13, 5111(1976).

38)H.A.Staab,J.Ippen,C.Tao-pen,C.Krieger,B.Starker,Angew.Chem. 92,49(198o).

39)J.Ippen,C.Tao-pen,B.Starker,D.Schweitzer,H.A.Staab,Angew.Chem. 92,51(198o).

4o)D.Schweitzer,Vortrag anläßlich der DPG-Frühjahrstagung Freudenstadt,198o.

41)J.Tanaka,M.Tanaka,T.Kawai,T.Takabe,O.Maki,Bull.Chem.Soc.Jap. 49,2358(1976).

42)F.Wudl,A.A.Kruger,G.A.Thomas, S.79 in Lit.15

43)H.Shirakawa,S.Ikeda,Polym.J.2,231(1971).

44)H.Shirakawa,T.Ito,S.Ikeda,Polym.J. 4,46o(1973).

45)T.Ito,H.Shirakawa,S.Ikeda,J.Polym.Chem.Educ.13,1943(1975).

46)H.Shirakawa,T.Ito,S.Ikeda,Makromol.Chem.179,1565(1978).

47)A.J.Heeger in Lit. 17.

48)T.Tani,P.M.Grant,W.D.Gill,G.B.Street,T.C.Clarke,Solid State Commun.33,499(198o).

49)A.G.Mc Diarmid,A.J.Heeger,Synth.Met. 1,1o1(198o).

5o)T.C.Clarke,G.B.Street,Synth.Met.1,119(198o).

51)M.J.Rice,Phys.Lett.A 71,152(1979).

52)W.P.Su,J.R.Schrieffer,A.J.Heeger,Phys.Rev.Lett.42,1698(1979).

53)J.F.Kwak,W.D.Gill,R.L.Greene,K.Seeger,T.C.Clarke,G.B.Street, Synth.Met.1,213(198o).

54)J.F.Rabolt,T.C.Clarke,K.K.Kanazawa,J.R.Reynolds,G.B.Street, J.Chem.Soc.Comm.198o,347.

55)R.R.Chance,L.W.Shacklette,G.G.Miller,D.M.Ivory,J.M.Sowa,R.L. Elsenaumer,R.H.Baugham,J.Chem.Soc.Comm.198o,348.

56)Chem.&Engin.198o,March 31 S.3.

57)D.M.Ivory,G.G.Miller,J.M.Sowa,L.W.Shacklette,R.R.Chance und R.H.Baugham,J.Chem.Phys.71,15o6(1979).

58)L.W.Shacklette,R.R.Chance,D.M.Ivory,G.G.Miller,R.H.Baugham, Synth.Met.1,3o7(1979).

59)P.C.Kvonik,H.Kaye,E.F.Chapman,S.B.Maintha,M.M.Labes,J.Chem. Phys.36,2235(1962).

6o)F.P.Burt,J.Chem.Soc.191o,1171.

61)M.J.Cohen,A.F.Garito,A.J.Heeger,A.G.Mc Diarmid,C.M.Mikulski, M.S.Saran,J.Am.Chem.Soc.98,3844(1976).

62)V.V.Walatka Jr,M.M.Labes,J.H.Perlstein,Phys.Rev.Lett.31, 1139(1973).

63)R.L.Greene,G.B.Street,L.J.Suter,Phys.Rev.Lett.34,577(1975).

64)D.R.Salahub,R.P.Messmer,J.Chem.Phys.64,2o39(1976).

65)H.Garcia-Fernandez,Bull.Soc.Chim.Fr. 4,121o(1973).

66)G.B.Street,R.L.Greene,IBM J.Res.Dev.21,99(1977).

67)H.R.Zeller,A.Beck,J.Chem.Phys.Solids 35,77(1974).

68)M.J.Minot,J.H.Perlstein,T.J.Kistenmacher Solid State Comm. 13,1319(1973).

69)M.J.Minot,J.H.Perlstein,Phys.Rev.Lett.26,371(1971).

7o)W.A.Little,J.P.Collman,Center of Materials Research Report # CMR 73-12

71)F.N.Lecrone,M.J.Minot,J.H.Perlstein,Inorg.Nucl.Chem.Lett. 8,173(1972).

72)D.Kuse,H.R.Zeller,Phys.Rev.Lett.27,1o6o(1971).

73)K.Krogmann,H.D.Hansen,Z.Anorg.Allg.Chem.358,67(1968).

74)A.S.Berenblyum,L.I.Buravov,M.D.Khidekel,I.F.Shchegolev, E.B.Yakinov,JETP Lett.13,44o(1971).

75)T.J.Marks in Lit. 15)S.594

76)C.J.Schramm,D.R.Stojakovic,B.M.Hoffman ,T.J.Marks,Science 2oo,42(1978).

77)J.L.Petersen,C.S.Schramm,D.R.Stojakovic,B.M.Hoffman ,T.J. Marks,J.Am.Chem.Soc.99,286(1977).

78)T.E.Phillips,B.M.Hoffman ,J.Am.Chem.Soc.99,7734(1977).

79)T.E.Phillips,R.P.Scaringe,B.M.Hoffman ,J.A.Ibers J.Am.Chem.Soc. 1o2,3435(198o).

8o)K.J.Schoch Jr,B.R.Kundalkar,T.J.Marks,J.Am.Chem.Soc.1o1 7o71(1979).

81)T.J.Marks,K.F.Schoch Jr,B.R.Kundalkar,Synth.Met.1,337(198o) and Sci Quest.53,(7),28.

82)Y.Tomkiewicz in Lit 17) S.413.

83)A.J.Epstein in Lit 17).

84)T.Tani,W.D.Gill,P.M.Grant,D.O.Cowan,A.N.Bloch,J.Am.Chem.Soc. 1o2,3659(198o).

85)H.Meier,Semiconductor Properties of Dyes in Topics in Current Chemistry 61,85(1976).

86)M.Hanack,F.F.Seelig,J.Strähle,Z.Naturforsch. 34 a,983(1979).

87)F.F.Seelig,Z.Naturforsch.34 a, 986(1979).

88)K.Jones,M.F.Lappert,J.Organomet.Chem.3,295(1965).

89)K.Jones,M.F.Lappert,J.Chem.Soc.1965,1944.

9o)K.Mitulla,Diplomarbeit Tübingen (1978).

91)L.K.Luneva,A.M.Sladkov,U.V.Korshak,Uysokomol.Soed.A9,895(1967).

92)A.Braun,J.Tcherniac,Ber 4o,27o9(19o7).

93)H.de Diesbach,E.von der Weid,Helv.Chim.Acta 1o,886(1927).

94)G.T.Byrne,R.P.Linstead,A.R.Lowe,J.Chem.Soc.1934,1o14.

95)C.E.Dent,R.P.Linstead,J.Chem.Soc.1934,1o27.

96)E.A.Lawton,J.Phys.Chem.62,384(1958).

97)M.A.Dahlen,Ind.Eng.Chem.31,839(1939).

98)R.Sappok ,Phthalocyanine, in: Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie,4.Aufl. 18. Band, München 198o.

99)D.D.Eley,Nature 162,819(1948).

1oo)A.T.Wartanjan Zh.fiz.Khim.22,769(1948).

1o1)F.Gutman,L.E.Lyons,Organic Semiconductors J.Wiley Sons Inc.New York 1967.

1o2)J.E.Katon Organic Semiconducting Polymers Marcel Dekker Inc.New York 1967.

1o3)I.M.Heilbron,US Patent 2,153 62o (4/11/39).

1o4)P.J.Brach,S.J.Grammatica,O.A.Ossana,L.Weinberger,J.Het. Chem.7,14o3(197o).

1o5)A.A.Berlin,A.J.Sherle,Inorg.Macromol.Rev.1,235(1971).

1o6)C.E.Dent,R.R.Linstead,A.R.Lowe,J.Chem.Soc.1934,1o33.

1o7)J.M.Robertson,I.Woodward,J.Chem.Soc.1937,219.

1o8)J.M.Robertson,I.Woodward,J.Chem.Soc.194o,36.

1o9)M.K.Friedel,B.F.Hoskins,R.L.Martin,S.A.Mason,J.Chem.Soc. Chem.Comm.197o,4oo.

11o)F.H.Moser,A.L.Thomas Phthalocyanine Compounds ACS Monograph 157 Reinhold Publ.Corp.New York.

111)D.Horn,B.Honigmann,XII Fatipec Kongreßbuch,Vlg.Chemie Weinheim 1974 S. 181.

112)J.H.Beynon,A.R.Humpreys,Tr.Faraday,Soc.51,1o65(1955).

113)B.Honigmann,H.U.Lenne,R.Schrödel,Z.Kristall.122,185(1965).

114)G.G.Rao,T.P.Sastri,Fresenius Z.Anal.Chem.169,11(1959).

115)F.Baumann,B.Bienert,G.Rosch,H.Vollmann,W.Wolf,Angew.Chem. 68,133(1956).

116)A.B.P.Lever,Adv.Inorg.Chem.Radiochem.7,3o(1965).

117)G.E.Ficken,R.P.Linstead,J.Chem.Soc.1952,4847.

118)J.A.Elvidge,R.P.Linstead,J.Chem.Soc.1952,5oo8.

119)F.F.Clark,J.A.Elvidge,R.P.Linstead,J.Chem.Soc.1954,249o.

12o)J.A.Elvidge,J.A.Golden,J.Chem.Soc.1957,7oo.

121)V.F.Borodkin,Zhur.Obschei.Khim.3o,1547(196o).

122)J.B.Campell,US Patent 2,765 3o8 (1956).

123)J.C.Speakman,Acta.Cryst.6,784(1956).

124)H.J.Hecht,P.Luger,Acta Cryst. B3o,2843(1974).

125)W.Hiller,J.Strähle,K.Mitulla,M.Hanack,Liebigs Ann. im Druck

126)L.E.Sutton,M.E.Kenney,Inorg.Chem.6,1867(1967).

127)J.N.Esposito,L.E.Sutton,M.E.Kenney,Inorg.Chem.6,1116(1967).

128)J.N.Esposito,Ph.D.Thesis,Case Inst.Techn.Cleveland Ohio 1966.

129)G.Meyer,Diss.Freie Univ.Berlin 1974.

13o)G.Meyer,D.Wöhrle,Makromol.Chem.175,714(1974).

131)G.Meyer,M.Hartmann,D.Wöhrle,Makromol.Chem.176,1919(1975).

132)I.Schlüter,Diplomarbeit,Tübingen 198o.

133)F.A.Cotton,G.Wilkinson,Anorgan.Chemie 2.Aufl.Vlg.Chemie Weinheim 197o.

134)R.D.Joyner,M.E.Kenney,J.Am.Chem.Soc.82,57o(196o).

135)R.D.Joyner,J.Cekada Jr,R.G.Linck,M.E.Kenney,J.Inorg.Nucl. Chem.15,387(196o).

136)M.K.Lowery,A.J.Starshak,J.N.Esposito,P.C.Krueger,M.E.Kenney, Inorg.Chem.4,128(1965).

137)R.D.Joyner,R.G.Linck,J.N.Esposito,M.E.Kenney,J.Inorg.Nucl. Chem.24,299(1962).

138)L.J.Velenyi,Ph.D.Thesis,Case Western Res.Univ.Cleveland Ohio 1976.

139)I.Ya Markova,I.A.Kiryukhin,Yu.Kh.Shaulov,V.A.Benderskii, S.M.Grigorovich,Russ.J.Inorg.Chem.21,356(1976).

14o)T.A.George,M.F.Lappert,J.Chem.Soc.Chem.Comm.1966,464.

141)A.S.Akopov,B.D.Berezin,U.N.Klyvev,A.A.Solovev,Russ.J.Inorg. Chem.18,5o7(1973).

142)P.C.Krueger,M.E.Kenney,J.Org.Chem.28,3379(1963).

143)G.Meyer,D.Wöhrle,Z.Naturforsch. 32B 723 (1977).

144)R.Rafaeloff,F.J.Kohl,P.C.Krueger,M.E.Kenney,J.Inorg.Nucl. Chem.28,899(1966).

145)R.D.Joyner,M.E.Kenney,Inorg.Chem.,1,717(1962).

146)J.B.Davison,K.J.Wynne,Macromol.11,186(1978).

147)M.Hartmann,G.Meyer,D.Woehrle,Makromol.Chem.176,831(1975).

148)A.R.Kane,R.G.Yalman,M.E.Kenney,Inorg.Chem.7,2588(1968).

149)T.R.Janson,A.R.Kane,J.F.Sullivan,K.Knox,M.E.Kenney,J.Am.Chem. Soc.91,521o(1969).

15o)J.R.Mooney,C.K.Choy,K.Knox,M.E.Kenney,J.Am.Chem.Soc.97, 3o33(1975).

151)Houben Weyl:Methoden der organischen Chemie,Hrsg.E.Müller Bd. 13/6 G.Thieme Verlag Stgt. 1978.

152)J.N.Esposito,J.E.Lloyd und M.E.Kenney,Inorg.Chem.5,1979(1966).

153)S.Douglass,Ph.D.Thesis,Case Western Rev.Univ.Cleveland Ohio 1975.

154)A.Kane Ph.D.Thesis,Case Western Rev.Univ.Cleveland Ohio 1970.

155)J.E.Maskasky,M.E.Kenney,J.Am.Chem.Soc.95,1443(1973).

156)J.E.Maskasky,M.E.Kenney,J.Am.Chem.Soc.93,2o6o(1971).

157)C.Cloutour,D.Lafargue,J.A.Richards,J.C.Pommier,J.Organometal. Chem.137,157(1977).

158)C.Cloutour,D.Lafargue,J.C.Pommier,J.Organometall.Chem.161, 327(1978).

159)G.E.Coates,M.L.H.Greene,P.Powell,K.Wade,Einführung in die metallorganische Chemie 1972 Ferd.Enke Verlg.Stuttgart.

16o)J.I.Iotsitch,Z.fiz.Chim.34,242(19o2).

161)V.Grignard,L.Lapayre,F.K.Cheon,Comp.rend.187,517(1928).

162)R.Werner,Ber.91,168(1958).

163)M.Hanack,K.Mitulla,G.Pawlowski,L.R.Subramanian,Angew.Chem. 91,343(1979);Ed.Engl.18,322(1979).

164)M.Hanack,K.Mitulla,G.Pawlowski,L.R.Subramanian,J.Organomet. Chem.,im Druck.

165)S.A.Mikhalenko,S.V.Barkanova,O.L.Lebedev und E.A.Lukyanets, Zh.Obshch.Khim.41,2735(1971).

166)A.M.Schaffer,M.Gouterman,Theor.Chim.Acta 25,62(1972).

167)K.Mitulla,M.Hanack,Z.Naturforsch.356,1111(198o).

168)M.Hanack,K.Mitulla,O.Schneider,Chim.Scripta im Druck

169)K.Sonogashira,K.Ohga,S.Takahashi und N.Hagihara,J.Organomet. Chem.188,237(198o).

17o)R.J.P.Corriu und B.Mennier,J.Organomet.Chem.65,187(1974).

171)R.J.P.Corriu und B.Mennier,J.Organomet.Chem.93,81(1975).

172)L.Pauling,Die Natur der Chemischen Bindung,3.Aufl. S.217 Verl.Chemie Weinheim 1968.

173)T.Sugawara und E.Kanda,Sci.Rept.Inst.Tohoku Univ.,4a,6o7(1952).

174)D.Wöhrle,G.Kossmehl,G.Manecke,Makromol.Chem.,154,111(1972).

175)W.K.Kobel,Diplomarbeit Tübingen 198o.

176)Ventron Alfa Division

177)Ega-Chemie Karlsruhe

178)Herrn Priv.Doz.Dr.H.Homborg,Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel,danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren.

179)J.S.Hay,J.Org.Chem.25,637(196o).

18o)A.J.Starshak,R.D.Joyner,M.E.Kenney,Inorg.Chem.5,33o(1966).

LEBENSLAUF

Konrad Mitulla,geboren am 28.Juni 1948 in Malnia,Kreis Strelce-Opolskie,Polen.Sohn des Bankkaufmanns Josef Mitulla und seiner Ehefrau Maria geb.Grosch.

1955-1957 Polnische Volksschule in Krapkowice

Sept.1957 Obersiedlung in die Bundesrepublik Deutschland

Sept.1958 Deutsche Volksschule in Lörrach

196o-1966 Mittelschule in Lörrach

1966-1969 Laborantenlehre in der Ciba Ag Basel

197o-1973 Ausbildung an der Naturwiss.-techn.Akademie in Isny/Allg. zum Ing.chem.grad

ab SS 1974 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen

1o.2.1978 Diplom
Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. M.Hanack:"Synthese von Vorstufen organischer Leiter"

Febr. 1978-Nov. 198o
Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.M.Hanack

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Bayer,Braun,Breitmaier,Elgert,Gönnenwein,Greis,Häfelinger, Kemmler-Sack,Hanack,Lindner,Lorenz,Mauser,Meier,Oberhammer, Oelkrug,Pausewang,Pommer,Rundel,Seelig,Seifert,Strähle, Stegmann,Suhr,Zeil,Zeller.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321